

**Infrarot-Untersuchungen der Wechsel-
wirkung von Ionen mit ihren
Hydratwassermolekülen sowie der Wech-
selwirkung zwischen Anion und Kationen**

München 1964

Alfred Murr



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Infrarot-Untersuchungen der Wechsel-
wirkung von Ionen mit ihren
Hydratwassermolekülen sowie der Wech-
selwirkung zwischen Anion und Kationen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alfred Murr
aus München

München 1964



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. SCHWAB
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. ZIMMERMANN

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 12. 1964

Die vorliegende Arbeit habe ich in der Zeit von April 1963 bis August 1964 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. SCHWAB,

meinem verehrten Lehrer, möchte ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen, für seine Betreuung und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Dr. G. ZUNDEL

danke ich für die bei der Durchführung der Arbeit in zahlreichen Diskussionen gegebenen Anregungen, für sein stets bekundetes Interesse und sein großzügiges Entgegenkommen besonders herzlich.

Für weitere Anregungen danke ich Herrn Prof. Dr. H. ZIMMERMANN in München und Herrn Priv. Doz. Dr. H. PREUSS vom Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik in München.

Den Herren A. RÖHRICH, M. ZELLNER und H. MEIER möchte ich für die rasche Beschaffung der Chemikalien, für die Anfertigung der Küvetten und für ihre Hilfsbereitschaft danken.

Mit Dank erwähne ich auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die die Mittel zu dieser Arbeit, insbesondere das Photospektrometer, zur Verfügung stellte.

Inhalt

Seite

Verzeichnis der Abbildungen

1.	Einleitung	1
2.	Untersuchungsmethode	2
2.1.	Die Herstellung der Folien zum Spektroskopieren	2
2.2.	IR-Meßmethode	2
2.2.1.	IR-Küvette	3
2.2.2.	Probenträger	6
2.3.	Durchführung der Messung und Auswertung der Spektren	6
2.3.1.	Aufnahme der Spektren	6
2.3.2.	Auswertung der Spektren	8
3.	Einteilung der Ionen nach dem Aussehen des OH-Bandenkomplexes in den Spektren	10
3.1.	Spektren der Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-; Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Formen	10
3.2.	Spektren der Be-; Al-, Ga-, In-, Tl-; Pb-; Sc-, Y-, La-; Ce-, Gd-; Ti-, Zr-, Hf-; Mn-, Fe(III)-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Formen	10
4.	Deutung der Spektren der Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-; Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Formen	11
4.1.	Kurze Wiederholung der bereits früher gefundenen Ergebnisse bei den Alkali- und Erdalkalimetallionen	11
4.2.	Vergleich der Na-, Rb- und Cs-Form	13
4.3.	Bild der Hydratation dieser Ionen	15
4.3.1.	Erklärung des Ganges der OH- bzw. OD-Valenzschwingung	15
4.3.2.	Das Verhalten des Cs^+ -Ions	16

	Seite
5.	Die Spektren der schwach hydratisierten Proben; eine Gesetzmäßigkeit zwischen den Ioneneigenschaften und den Bandenlagen der OH-Valenzschwingung 21
5.1.	Deutung der Spektren bei sehr schwacher Hydratisierung der Proben - Zuordnung der Banden im OH-Valenzschwingungsbereich 21
5.2.	Zusammenhang zwischen Wertigkeit, Ionenradius und Lage der Banden im Bereich $3450 - 3200 \text{ cm}^{-1}$; Ableitung einer Gesetzmäßigkeit 24
6.	Folgerungen aus dieser Gesetzmäßigkeit 41
6.1.1.	Folgerung im Hinblick auf die Zuordnung der Bande zwischen 3450 und 3195 cm^{-1} 41
6.1.2.	Folgerung im Hinblick auf die Wechselwirkung dieses Wassers mit den Anionen 41
6.2.	Zusätzliche Wechselwirkung durch Besonderheiten der elektronischen Struktur einiger Kationen 42
6.2.1.	Ionen der Übergangselemente Mn, Co, Ni, Cu, Zn; Fe (III) 42
6.2.2.	Die Ionen Be^{++} , Al^{+++} und Sc^{+++} 46
6.2.3.1.	Das Tl^{+++} -Ion 47
6.2.3.2.	Das TiO^{++} -Ion 50
6.3.	Schwache OH-Banden bei ca. 3600 cm^{-1} und ca. 3200 cm^{-1} 51
7.	Die Wechselwirkung zwischen den Kationen und der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe; Analogie zum linearen STARK-Effekt 55
8.	Die Befunde bei starker Hydratisierung 64
8.1.	Die experimentellen Ergebnisse 64
8.2.	Die zweite Hydrathülle 65
8.3.	Der Dissoziationsvorgang im wässrigen Medium 72

	Seite
8.4.	Hydrolyse
	74
9.	Zusammenfassung
	78
	Anhang: Dickenbestimmung
	80
	Spektren
	82
	Literatur
	117

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
Abb. 1: Probenträger für Trockenversuche	6
Abb. 2: Anlagerung eines Wassermoleküls an ein Kation	29
Abb. 3: Anlagerung eines Wassermoleküls an verschiedene Kationen	31
Abb. 4: Zur Bestimmung von A und F_A'/k	37
Abb. 5: $\bar{\nu}_{\text{gem}}$ in Abhängigkeit von der Kraftkonstanten der OH-Bindung des ersten Hydratwassermoleküls	39
Abb. 6: $\bar{\nu}_{\text{gem}}$ in Abhängigkeit von $\bar{\nu}_{\text{ber}}$	40
Abb. 7: Anlagerung eines Wassermoleküls an die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe	52
Abb. 8: Symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe	58
Abb. 9: Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in Abhängigkeit von den Kationen	63
Abb. 10: Zerlegung des OH-Bandenkomplexes bei der Sc-Form	66
Abb. 11: Anlagerung einer ersten und zweiten Hydrathülle an ein Kation	68
Abb. 12: Dissoziation Sc^{+++} - $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe	73
Abb. 13: Dissoziation Mg^{++} - $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe	73
Abb. 14: Zur Erklärung der Hydrolyse	76
Abb. 15: Na-, Cu-, Al- und La-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 3800 - 2200 cm^{-1}	82
Abb. 16: Na-, Rb- und Cs-Form, H_2O -gequollen, 33% Luftfeuchtigkeit, 4000 - 2400 cm^{-1}	83

	Seite
Abb. 17: Na-, Rb- und Cs-Form, H ₂ O-gequollen, 11% Luftfeuchtigkeit, 4000 - 2400 cm ⁻¹	84
Abb. 18: Na-, Rb- und Cs-Form, H ₂ O-gequollen, 33% Luftfeuchtigkeit, 1900 - 1500 cm ⁻¹	85
Abb. 19: Na-, Rb- und Cs-Form, H ₂ O-gequollen, 11% Luftfeuchtigkeit, 1900 - 1500 cm ⁻¹	85
Abb. 20: Be-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtig- keit und scharf getrocknet, 3800 - 2200 cm ⁻¹	86
Abb. 21: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 3800 - 2200 cm ⁻¹	87
Abb. 22: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 3800 - 2200 cm ⁻¹	88
Abb. 23: Sc-, Y- und La-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrock- net, 3800 - 2200 cm ⁻¹	89
Abb. 24: Ce- und Gd-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luft- feuchtigkeit und scharf getrocknet, 3800 - 2200 cm ⁻¹	90
Abb. 25: Al-Form, H ₂ O-gequollen, 3800 - 2200 cm ⁻¹ 1 92% Luftfeuchtigkeit 2 11% " 3 4% " 4 1% " 5 scharf getrocknet	91
Abb. 26: Al-Form, D ₂ O-gequollen, 3000 - 1400 cm ⁻¹ 1 ca. 100% Luftfeuchtigkeit 2 und 3 scharf getrocknet	92
Abb. 27: Sc-Form, H ₂ O-gequollen, 3800 - 2200 cm ⁻¹ 1 92% Luftfeuchtigkeit 2 33% " 3 4% " 4 P ₂ O ₅ " 5 scharf getrocknet	93

		Seite
Abb. 28:	Sc-Form, D ₂ O-gequollen, 3000 - 1400 cm ⁻¹	94
	1 ca. 100% Luftfeuchtigkeit	
	2 scharf getrocknet	
Abb. 29:	La-Form, H ₂ O-gequollen, 3800 - 2200 cm ⁻¹	95
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 33% "	
	3 4% "	
	4 1% "	
	5 scharf getrocknet	
Abb. 30:	La-Form, D ₂ O-gequollen, 3000 - 1400 cm ⁻¹	96
	1 ca. 100% Luftfeuchtigkeit	
	2 und 3 scharf getrocknet	
Abb. 31:	Al-Form, H ₂ O-gequollen, 4000 - 1500 cm ⁻¹	97
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 11% "	
	3 4% "	
	4 1% "	
	5 scharf getrocknet	
Abb. 32:	Tl-Form, H ₂ O-gequollen, 4000 - 1500 cm ⁻¹	98
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 7% "	
	3 1% "	
	4 scharf getrocknet	
Abb. 33:	TiO-, Zr- und Hf-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrock- net, 3800 - 2200 cm ⁻¹	99
Abb. 34:	Fe-III-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuch- tigkeit und scharf getrocknet, 3800 - 2200 cm ⁻¹	100
Abb. 35:	Mn-, Co- und Ni-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrock- net, 3800 - 2200 cm ⁻¹	101
Abb. 36:	Cu- und Zn-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luft- feuchtigkeit und scharf getrocknet, 3800 - 2200 cm ⁻¹	102

		Seite
Abb. 37:	Pb-Form, H ₂ O-gequollen, 3800 - 2200 cm ⁻¹	103
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 7% "	
	3 1% "	
	4 scharf getrocknet	
Abb. 38:	Mg-Form, H ₂ O-gequollen, 1400 - 800 cm ⁻¹	104
	1 72% Luftfeuchtigkeit	
	2 1% "	
	3 scharf getrocknet	
Abb. 39:	Na-, Mg- und Al-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	104
Abb. 40:	Sc-Form, H ₂ O-gequollen, 1400 - 800 cm ⁻¹	105
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 4% "	
	3 scharf getrocknet	
Abb. 41:	Sc-Form, H ₂ O-gequollen, 1200 - 650 cm ⁻¹	105
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 4% "	
	3 scharf getrocknet	
	D ₂ O-gequollen	
	4 ca. 100% Luftfeuchtigkeit	
Abb. 42:	Al-Form, H ₂ O-gequollen, 1400 - 800 cm ⁻¹	106
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 1% "	
	3 scharf getrocknet	
Abb. 43:	La-Form, H ₂ O-gequollen, 1400 - 800 cm ⁻¹	106
	1 92% Luftfeuchtigkeit	
	2 1% "	
	3 scharf getrocknet	
Abb. 44:	Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm ⁻¹	107
Abb. 45:	Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	107
Abb. 46:	Sc-, Y- und La-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm ⁻¹	108

	Seite
Abb. 47: Sc-, Y- und La-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	108
Abb. 48: Ce- und Gd-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm ⁻¹	109
Abb. 49: Ce- und Gd-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	109
Abb. 50: TiO-, Zr- und Hf-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm ⁻¹	110
Abb. 51: TiO-, Zr- und Hf-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	110
Abb. 52: Mn-, Co- und Ni-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm ⁻¹	111
Abb. 53: Mn-, Co- und Ni-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	111
Abb. 54: Cu- und Zn-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm ⁻¹	112
Abb. 55: Cu- und Zn-Form, H ₂ O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	112
Abb. 56: Fe-III-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuch- tigkeit und scharf getrocknet, 1400 - 800 cm ⁻¹	113
Abb. 57: Fe-III-Form, H ₂ O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1900 - 1500 cm ⁻¹	113
Abb. 58: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H ₂ O-gequollen, 1900 - 1500 cm ⁻¹	114
Abb. 59: TiO-, Zr- und Hf-Form, H ₂ O-gequollen, 1900 - 1500 cm ⁻¹	114
Abb. 60: Sc-, Y- und La-Form, H ₂ O-gequollen, 1900 - 1500 cm ⁻¹	115

	Seite
Abb. 61: Ce- und Gd-Form, H ₂ O-gequollen, 1900 - 1500 cm ⁻¹	115
Abb. 62: Mn-, Co- und Ni-Form, H ₂ O-gequollen, 1900 - 1500 cm ⁻¹	116
Abb. 63: Cu- und Zn-Form, H ₂ O-gequollen, 1900 - 1500 cm ⁻¹	116

1. Einleitung.

Es ist sehr schwierig, die Wechselwirkung von Ionen mit den Hydratwassermolekülen spektroskopisch zu untersuchen, da ja neben dem von den Ionen beeinflussten Hydratwasser stets noch dimeres und polymeres Wasser vorhanden ist. Diese Schwierigkeit tritt nicht ein, wenn man Elektrolytlösungen soweit konzentriert, daß nur noch Hydratwasser vorliegt. Normalerweise tritt aber vorher Kristallisation ein. Diese Kristallisation kann man jedoch verhindern, indem man eine Sorte der Ionen an einem polymeren Gerippe fixiert.

Die Verwendung von Ionenaustauschern gestattet es nun, die Ionen festzuhalten. Damit ist es möglich, Ionen nahezu beliebig zu dehydratisieren. Die Ionenaustauscher erlauben es also, die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen zu untersuchen, was im folgenden geschehen ist.

Es war das Ziel dieser Arbeit, eine Gesetzmäßigkeit zwischen den Eigenschaften der Kationen und der Schwingungsfrequenz der an sie angelagerten Hydratwassermoleküle zu finden. Neben dieser Wechselwirkung Hydratwasser - Kation war es ein weiteres Ziel, die Wechselwirkung des Hydratwassers mit dem Anion, sowie schließlich die Wechselwirkung Kation - Anion näher zu untersuchen.

2. Untersuchungsmethode.

2.1. Die Herstellung der Folien zum Spektroskopieren.

Die Salze der Polystyrolsulfonsäure stellte ich als etwa 5 μ dicke Folien her. Das Herstellungsverfahren wird ausführlich in (1) beschrieben; Verbesserungen werden in (2) angegeben. Alle Folien waren 5% vernetzt. Sulfoniert wurde mit Chlorsulfonsäure, die Sulfonierungsdauer betrug drei Tage bei Raumtemperatur; anschließend wurden die Folien vier Tage in 0,1n NaOH gebracht, um die eingebauten Sulfonchloridgruppen zu hydrolysieren. Zur Herstellung der 0,1n Salzlösungen, mit welchen ich die Ionen in die Folie einbaute, benutzte ich, soweit möglich, Chloride (siehe Tabelle 1).

War es notwendig, die Messungen an verschiedenen Ionen in bezug auf Intensität zu vergleichen, so verwendete ich Folien, deren Dicken *) höchstens 3% um einen vorgegebenen Wert schwankten.

In Tabelle 1 führe ich einerseits die Dicken der verwendeten Folien, andererseits verschiedene Ioneneigenschaften auf.

Nebenbei sei an dieser Stelle bemerkt, daß sich die Folien durch die Sulfonierung, die Hydrolyse und den Salzeinbau ausdehnen; das Längenverhältnis Polystyrolfolie/Salzform zeigte bei den verschiedenen Salzformen Schwankungen bis höchstens 4%. Vergleicht man Folien, in die ähnliche Ionen eingebaut sind, so sind die Schwankungen jedoch wesentlich kleiner.

2.2. IR-Meßmethode.

Als Spektrograph diente das PERKIN-ELMER Photospektrometer, Modell 221, mit verbesserter Thermostatisierung. Zur

*) Dickenbestimmung siehe Anhang, Seite 80.

Aufnahme der Eichkurve verwendete ich folgende Banden:

Luft (H ₂ O)	3852,0 cm ⁻¹
Luft (H ₂ O)	3567 "
NH ₃	3333,5 "
Polystyrol	3083 "
Polystyrol	2850,7 "
Luft (CO ₂)	2349,9 "
Polystyrol	1603 "
Luft (H ₂ O)	1436,7 "
Luft (H ₂ O)	1395,8 "
Luft (H ₂ O)	1340 "
Polystyrol	1154,3 "
Polystyrol	1028,0 "
NH ₃	908,2 "
Luft (CO ₂)	667,3 "

Die genauen Wellenzahlenwerte dieser Eichbanden wurden (10) bzw. - wenn in (10) keine Angabe - (11), (12) und (13) entnommen. Die Lage der Eichbanden wurde nach jedem Spektrum kontrolliert. Infolge der guten Thermostatisierung des Photospektrometers zeigte die Justierung keine wesentlichen Schwankungen; außerdem blieb sie auch über lange Zeit hinweg konstant. Die ausgemessenen Bandenlagen wurden entsprechend der Eichkurve korrigiert.

2.2.1. IR-Küvette.

Die Untersuchungen führte ich mit der in (14) beschriebenen Küvette durch. Damit sich in dieser Küvette ein Vakuum von 10^{-2} Torr längere Zeit hält, wurde sie an kritischen Stellen - Lötinähte etc. - mehrere Male mit Abdichtlack *) gestrichen. Als vorteilhaft hat es sich außerdem erwiesen, den Küvettenmantel anstatt mit Wasser mit Paraffin-

*) Bezugsfirma: Lackfabrik A. STEINBACHER, München, Plinganserstraße 52.

Tabelle 1: Ionenradien, Massen, Ionenentropien, Ionen-
vermessenen Kationen; zur Folienherstellung

Metall- ion	r Å (3)	Masse g/Mol (4)	Entropie cal/grad.Mol (5)	Enthalpie kcal/Mol (6)
Li ⁺	0,68	6,94	3,4	136,34
Na ⁺	0,97	22,99	14,4	163,68
K ⁺	1,33	39,10	24,5	183,78
Rb ⁺	1,47	85,48	29,7	188,8
Cs ⁺	1,67	132,91	31,8	194,6
Be ⁺⁺	0,44	9,01	-	-
Mg ⁺⁺	0,66	24,32	-28,2	62,33
Ca ⁺⁺	0,99	40,08	-13,2	144,63
Sr ⁺⁺	1,12	87,63	- 9,4	175,18
Ba ⁺⁺	1,34	137,36	3,0	210,03
Al ⁺⁺⁺	0,51	26,98	-74,9	-333,9
Ga ⁺⁺⁺	0,62	69,72	-	-
In ⁺⁺⁺	0,81	114,82	-62,0	-
Tl ⁺⁺⁺	0,95	204,39	-10,6	-
Pb ⁺⁺	1,20	207,21	5,1	-
Sc ⁺⁺⁺	0,81	44,96	-	-150,8
Y ⁺⁺⁺	0,93	88,92	-	- 75,1
La ⁺⁺⁺	1,14	138,92	-44,0	- 14,0
Ce ⁺⁺⁺	1,07	140,13	-44,0	-
Gd ⁺⁺⁺	1,02*)	157,26	-47,1	-
TiO ⁺⁺	-	63,90	-	-
Zr ⁺⁺⁺⁺	0,79	91,22	-	-
Hf ⁺⁺⁺⁺	0,78	178,50	-	-
Mn ⁺⁺	0,80	54,94	-20,0	-
Fe ⁺⁺⁺	0,64	55,85	-70,1	-
Co ⁺⁺	0,72	58,94	-37,1	-
Ni ⁺⁺	0,69	58,71	-38,1	-
Cu ⁺⁺	0,72	63,54	-23,6	-
Zn ⁺⁺	0,74	65,38	-25,5	-

*) Dieser Wert wurde (9) entnommen; in (3) handelt es

thalpien, Hydrolysenkonstanten und Dicken der Folien der verwendete Salze.

Hydrolysenkonstante		Foliendicke μ		Salz
K (7)	p_K (8)	Folie 1	Folie 2	
-	-	-	-	LiCl
-	-	6,03	5,69	NaCl
-	-	-	-	KCl
-	-	5,98	5,83	RbCl
-	-	5,98	5,83	CsCl
- 3,63	-	-	-	BeCl ₂
-12,8	11,4	5,93	6,03	MgCl ₂ ·6H ₂ O
-	12,6	-	-	CaCl ₂ ·6H ₂ O
-	-	-	-	SrCl ₂ ·6H ₂ O
-	13,2	5,88	-	BaCl ₂ ·2H ₂ O
- 4,29	4,9	5,07	-	AlCl ₃ ·6H ₂ O
- 3,34	-	5,14	4,61	GaCl ₃
- 3,70	4,4	5,14	5,14	InCl ₃ ·4H ₂ O
- 1,14	1,1	-	-	TlCl ₃ ·4H ₂ O
- 7,7	-	5,38	5,38	Pb(NO ₃) ₂
- 4,74	4,9	5,03	5,03	ScCl ₃
- 7	-	5,14	5,07	YCl ₃ ·6H ₂ O
- 9	-	5,08	5,08	LaCl ₃ ·6H ₂ O
-	-	5,07	5,08	CeCl ₃
- 9	-	5,14	4,72	GdCl ₃
-	-	5,22	5,22	TiCl ₄
- 0,22	-	5,38	5,08	ZrCl ₄
-	-	5,38	5,08	HfCl ₄
- 9,54	-	4,72	4,72	MnCl ₂ ·4H ₂ O
- 2,60	2,2	5,34	-	FeCl ₃ ·6H ₂ O
- 9,3	-	5,26	5,38	CoCl ₂ ·2H ₂ O
- 6,5	10,6	-	4,83	NiCl ₂ ·6H ₂ O
- 6,8	8,0	5,32	5,44	CuCl ₂ ·2H ₂ O
- 9,82	9,7	5,34	5,34	ZnCl ₂

sich beim Gd-Radius offensichtlich um einen Druckfehler.

öl zu füllen; dadurch wird die Möglichkeit, daß Wasser aus dem Kuvettenmantel ins Innere der Kuvette dringt, ausgeschaltet.

2.2.2. Probenträger.

Zu allen Messungen, bei denen die Feuchtigkeit an der Probe im Vergleich zur Raumluftfeuchtigkeit nicht extrem verändert wurde, benützte ich den in (14) bereits beschriebenen Probenträger mit magnetischer Probenhalterung. Will man eine Folie jedoch trocknen, so würde sie in diesem Probenträger, worin sie ja fest eingespannt ist, zerreißen. Sie sollte sich also seitlich frei im Probenträger bewegen können. Dies kann man erreichen, wenn man an den Probenträger zusätzlich Klammern aus Platinblech anbringt, die die Folien festhalten, wie Abb. 1 zeigt.

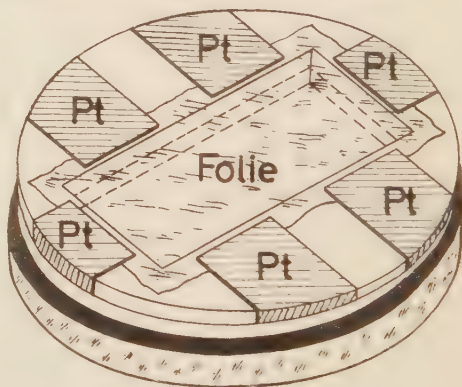


Abb. 1: Probenträger für Trockenversuche.

2.3. Durchführung der Messung und Auswertung der Spektren.

2.3.1. Aufnahme der Spektren.

Die Spektren wurden bei verschiedensten Feuchtigkeiten der Probe aufgenommen; in der Kuvette mußten also verschiedene Luftfeuchtigkeiten eingestellt werden. Dies geschah mit gesättigten Salzlösungen bzw. wäßriger Schwefelsäure bestimmter Konzentration. Die Werte wurden (15) entnommen und sind in Tabelle 2 zusammengestellt. p ist hierbei der Dampfdruck über der Salzlösung, p_0 der Dampfdruck

über reinem Wasser, beide bei 25°C.

Tabelle 2: Dampfdrucke gesättigter Salzlösungen bzw. wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

Salz	H ₂ O-Dampfdruck p/p ₀
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,9200
SrCl ₂	0,7083
Mg (NO ₃) ₂	0,5286
MgCl ₂	0,3300
LiCl	0,1110
NaOH	0,0700
H ₂ SO ₄ , 70,8 Gew.%	0,0400
H ₂ SO ₄ , 77,5 Gew.%	0,0100

Damit sich das Dampfdruckgleichgewicht in der Küvette schneller einstellt, evakuierte ich sie mit der Wasserstrahlpumpe. Unter diesen Bedingungen war es nötig, zwei Tage bis zur Aufnahme des Spektrums zu warten, damit sich das Gleichgewicht vollständig eingestellt hat. Scharfe Trock-

nung erreichte ich durch mehrstündiges Abpumpen der Küvette; das Vakuum betrug dabei 10⁻² Torr. Zwischen Küvette und Pumpe befand sich eine mit Stickstoff gekühlte Kühlfalle.

Bei verschiedenen Salzformen nahm ich außer Spektren von H₂O-hydratisierten Folien auch Spektren von D₂O-hydratisierten Folien auf. Dazu muß die Küvette besonders gut abgedichtet sein, damit kein H₂O von außen in den Küvettenraum eindringen kann.

Zur Messung wird nun die mit Folie und Probenträger versehene IR-Küvette in den Meßstrahlengang des Photospektrometers gebracht. Zur Kompensation der Küvettenfenster-Reflexionsverluste, welche bei KRS 5 besonders groß sind, und der Absorption des Wasserdampfes dient eine Küvette im Vergleichsstrahlengang, wie sie in (2) beschrieben ist, in der jeweils der in der Meßküvette herrschende Dampfdruck eingestellt wird. Damit wird erreicht, daß sich Meß- und Vergleichsstrahlengang allein durch die Probe unterscheiden. Die Temperatur in der Küvette betrug bei allen Messungen 25°C.

Die Spektren wurden bei folgenden Einstellungen des Photospektrometers aufgenommen:

Spaltprogramm 960 *)
Schreibfедерgeschwindigkeit 1160
Verstärkungsgrad 3
Registriergeschwindigkeit $50 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Diese Werte erwiesen sich schon bei meiner Diplomarbeit (2) als vorteilhaft; sie wurden daher beibehalten.

2.3.2. Auswertung der Spektren.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Wellenzahl des Maximums breiter Banden ist in (2) angegeben. Bei den Wellenzahlenwerten der breiten OH-Banden handelt es sich um die Werte der in dieser Weise ermittelten Maxima.

Die Lagen schmaler Banden können ohne weiteres direkt dem Spektrum entnommen werden. Alle Bandenlagen müssen mit Hilfe des Eichspektrums korrigiert werden. Die Fehlergrenzen der ausgemessenen Banden liegen zwischen 1 und 10 Wellenzahlen (siehe (2), Seite 23). Sie sind in Tabelle 6 Seite 22, angegeben. Die Fehler sind umso kleiner, je mehr Messungen von einer Probe vorliegen und insbesondere, je schwächer die Interferenzen in den aufgenommenen Spektren sind.

Bei der Auswertung der Spektren in bezug auf die Bandenintensität ist folgendes zu beachten:

Da bei jedem Spektrometer die Spaltweite endlich, d. h. das Auflösungsvermögen begrenzt ist, ist die Strahlung nie völlig monochromatisch, wenn der Monochromator auf eine bestimmte Wellenzahl eingestellt ist. Bei einer bestimmten

*) Die Zahl 960 hat nur empirischen Wert; die Spaltbreiten bei verschiedenen Wellenzahlen für das Spaltprogramm 960 sind
im Gitterbereich: 4000 cm^{-1} : 232 μ ; 3500 cm^{-1} : 232 μ ;
 3000 cm^{-1} : 236 μ ; 2500 cm^{-1} : 346 μ ;
 2000 cm^{-1} : 317 μ ; 1420 cm^{-1} : 553 μ ;
im Prismenbereich: 1420 cm^{-1} : 78 μ ; 1000 cm^{-1} : 176 μ ;
 650 cm^{-1} : 897 μ .

Wellenzahleinstellung betrachten wir also streng einen Wellenzahlenbereich. Die Verteilung der Strahlungsenergie als Funktion der Wellenzahl ist durch die Spaltfunktion gegeben; diese wirkt sich auf die Bandenform aus (16). Da es jedoch hier nur auf Vergleiche von Intensitäten bei den etwa gleichen Wellenzahlwerten ankommt und nicht auf Absolutbestimmung der Intensität, darf man den Einfluß der Spaltfunktion vernachlässigen.

3. Einteilung der Ionen nach dem Aussehen des OH-Bandenkomplexes in den Spektren.

Auf Seite 82 ff. findet man die Spektren der vermessenen hydratisierten Salze der Polystyrol-Sulfonsäure. Der Übersicht halber wurden nur die wichtigsten Teile aus dem gesamten Bereich von $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, nämlich der Bereich der OH-Valenzschwingung, der Bereich der H_2O -Deformationsschwingung und der Bereich der Valenzschwingungen der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen gezeichnet. Die Einteilung der Kationen traf ich vorerst nach dem "Aussehen" der Spektren im OH-Valenzschwingungsbereich. Dies erweist sich im Verlauf der Diskussion als vorteilhaft. In Abb. 15, Seite 82 zeige ich von jedem Typ der Hydratisierung ein Beispiel.

3.1. Spektren der Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-; Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Formen.

Die Spektren der Folien der hier aufgeführten Kationen zeigen im wesentlichen nur eine Bande im OH-Valenzschwingungsbereich. Ihre Spektren gleichen der in Abb. 15 aufgeführten Na-Form. Verschiedene Ausschnitte aus den Spektren der Na-, Rb-, Cs- und Mg-Formen zeigen außerdem die Abb. 16, 17, 18, 19, 38 und 39. Die Spektren der Li-, K-, Ca- und Sr-Formen habe ich hier nicht aufgeführt; man findet sie in (17), (18) und (2).

3.2. Spektren der Be-; Al-, Ga-, In-, Tl-; Pb-; Sc-, Y-, La-; Ce-, Gd-; Ti-, Zr-, Hf-; Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Formen.

Die Unterschiede zur Na-Form im OH-Valenzschwingungsbereich sind aus Abb. 15 klar zu erkennen. Die Spektren dieser Formen, die im OH-Valenzschwingungsbereich mehr als eine Bande zeigen, findet man in den Abb. 20 - 37.

4. Deutung der Spektren der Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-; Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Formen.

4.1. Kurze Wiederholung der bereits früher gefundenen Ergebnisse bei den Alkali- und Erdalkali-Metallionen.

Die Spektren der Formen dieser Ionen nahm ich bereits im Laufe der Messungen zu meiner Diplomarbeit auf (2), (19).

Die Banden der OH- und OD-Valenzschwingungen sowie der H₂O-Scherenschwingungen übernehme ich aus (2) bzw. (19) und führe sie in folgender Tabelle 3 nochmals auf. Außerdem sind in der letzten Spalte der Tabelle die Quotienten der Wellenzahlen der OH-Valenzschwingungsbande und der OD-Valenzschwingungsbande, d.h. der Isotopieeffekt, eingetragen und zwar aus den Spektren der H₂O/D₂O-hydratisierten Proben *). Der bei diesen Untersuchungen an der Probe eingestellte Hydratationsgrad war etwa zwei Wassermolekeln pro Kation.

Zu den Wellenzahlenwerten der H₂O-Scherenschwingung ist zu sagen, daß sie neu vermessen wurden; die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus vier Messungen an zwei verschiedenen Proben.

Sowohl aus den Spektren der H₂O-hydratisierten wie auch aus denen der H₂O/D₂O-hydratisierten Proben ist ein Gang der OH- bzw. OD-Valenzschwingung in Abhängigkeit von der Wertigkeit und vom Radius dieser Ionen zu beobachten. Die Wellenzahlenwerte dieser O H - bzw. O D - V a l e n z - s c h w i n g u n g e n nehmen vom Li⁺ zum Rb⁺ und vom Mg⁺⁺ zum Ba⁺⁺ zu; die Bandenintensität, die im wesentlichen (17), (18) ein Maß für die Stärke der Hydratation ist, nimmt ab.

Ausnahmestellungen nehmen ein:

Bei den Alkalimetallen das Cs⁺ - die OH-Valenzschwingungs-

*) H₂O/D₂O-hydratisiert bedeutet, daß die Proben mit einem Gemisch, das sich im Molverhältnis 1/1 aus H₂O und D₂O zusammensetzte, aufgequollen wurden.

bande liegt wiederum bei einer kleineren Wellenzahl als beim Rb^+ (siehe 4.3.2.); bei den Erdalkalimetallen das Be^{++} - es treten mehrere Banden im OH-Valenzschwingungsbereich auf -.

Ein umgekehrter Gang der Bandenlagen in Abhängigkeit von den Ionen ist bei den H_2O -Scherenschwingungen zu beobachten; dagegen entspricht ihr Intensitätsgang dem der OH-Valenzschwingungen. Die D_2O -Scherenschwingung läßt sich zur Beurteilung leider nicht heranziehen, denn sie ist durch die kräftige Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe (siehe 7.) verdeckt.

Bisher war immer die Rede von einer OH-Valenzschwingungsbande, obwohl man beim gewinkelten Wassermolekül eigentlich eine symmetrische und eine antisymmetrische Valenzschwingung zu erwarten hätte. ZUNDEL weist jedoch in (17) darauf hin, daß beide Valenzschwingungsarten infolge

Tabelle 3: Bandenlagen der OH- und OD-Valenzschwingung, der H_2O -Deformationsschwingung; Isotopieeffekt.

Kation	OH (st) cm^{-1}	OD (st) cm^{-1}	H_2O (s) cm^{-1}	Isotopieeffekt
Li^+	3452	2544	1642	1,357
Na^+	3454	2547	1641	1,356
K	3460	2550	1641	1,357
Rb^+	3461	2551	1641	1,357
Cs^+	3456	2546	1644	1,357
Mg^{++}	3408	2515	1648	1,355
Ca^{++}	3436	2535	1639	1,355
Sr^{++}	3446	2540	1639	1,357
Ba^{++}	3449	2541	1636	1,357

starker zwischenmolekularer Wechselwirkung zusammenfallen und beruft sich hierbei auf GREINACHER, LÜTTKE und MECKE (20). In der Zwischenzeit wurde dies von ACKERMANN (21) in allen Einzelheiten untersucht.

Ein Vergleich von Tabelle 3 mit Tabelle 4, Seite 14, zeigt jedoch, daß die OH-Valenzschwingungen der H_2O -hydratisierten Proben immer etwas höher liegen als die der HDO -

hydratisierten. Dies wurde bereits von ZUNDEL beobachtet; er schreibt in (17), Seite 34, ausgehend von Spektren der teildeutერიerten Proben:

"Bei den teildeutერიerten Proben Die Maxima der OH-Bande sind gegenüber der OH-Bande der H₂O-gequollenen Probe verschoben. Dies rührt wohl daher, daß wir es in diesem Falle ja nicht mehr mit einer symmetrischen bzw. asymmetrischen Schwingung des ganzen Moleküls, sondern nur mit Schwingungen der OH- bzw. OD-Gruppe zu tun haben."

4.2. Vergleich der Na-, Rb- und Cs-Form.

Bereits in meiner Diplomarbeit (2) bemerkte ich, daß sich das Cs⁺-Ion nicht in den in 4.1. diskutierten Gang der Hydratation der Alkalimetallionen einfügt, sondern ein anomales Verhalten zeigt. Ich konnte jedoch damals den Vorgang nicht einwandfrei klären. Daher führte ich nun folgende Messungen durch:

Ich untersuchte Na-, Rb- und Cs-Folien bei verschiedenen Feuchtigkeiten im Bereich der OH-Valenzschwingung, im Bereich der H₂O-Scherenschwingung, sowie im Bereich der Valenzschwingungen der SO_3^- -Gruppe.

Um bei den verschiedenen Proben völlig vergleichbare Verhältnisse in bezug auf die Intensität zu haben, verwendete ich Folien, welche:

- a) aus dem gleichen Polymerisationsprozess stammten,
- b) gleiche Dicke hatten und
- c) miteinander sulfoniert wurden.

Die Messungen wurden alle in derselben Küvette durchgeführt, um immer den gleichen Untergrund zu haben; außerdem wurden von jeder Ionenart je zwei Proben zweimal vermessen.

Die experimentellen Befunde:

- 1) Die Lagen der Bandenmaxima zeige ich in Tabelle 4. Die Spektren, denen ich die Werte der Tabelle 4 entnommen habe, sind aus den Abbildungen 16 und 17, Seite 83 und 84 ersichtlich. Aus Tabelle 4 ist zu sehen, daß die Wellenzahl des Maximums der OH-Valenzschwingung ein

Maximum beim Rb^+ besitzt; entsprechend ist zu beobachten, daß die Bandenlage der H_2O -Deformationsschwingung beim Rb^+ bei niedrigerer Wellenzahl liegt als beim Cs^+ .

Tabelle 4: Wellenzahlen der OH-Valenzschwingungen und der H_2O -Deformationsschwingungen bei der Na-, Rb- und Cs-Formen.

Luftfeuchtigkeit	Na^+		Rb^+		Cs^+	
	st cm^{-1}	s cm^{-1}	st cm^{-1}	s cm^{-1}	st cm^{-1}	s cm^{-1}
11%	3459	1641	3462	1641	3459	1644
33%	3460	1641	3463	1641	3458	1644

- 2) Während bei einer Feuchtigkeit von 33% an den Proben der Gang der Intensität der OH-Valenzschwingungsbande noch in der Reihenfolge von Na^+ zum Cs^+ abnimmt, beobachtet man bei einer Luftfeuchtigkeit von 11% ein Minimum der Intensität dieser Bande beim Rb^+ . (Abbildungen 16 und 17, Seite 83 und 84).
- 3) Einen entsprechenden Intensitäts-Gang mit der Feuchtigkeit wie bei der OH-Valenzschwingung findet man auch bei der H_2O -Scherenschwingung (Abbildung 18 und 19, Seite 85). Während man bei 33% Feuchtigkeit an der Probe noch eine Intensitätsabnahme vom Na^+ zum Cs^+ findet, beobachtet man beim Rb^+ bei einer Feuchtigkeit von 11% ein Minimum der Intensität.
- 4) Bei allen untersuchten Alkalimetallen zeigen sich sehr schwache Banden bei ca. 3600 und 3200 cm^{-1} , die mit zunehmender Trocknung der Probe in ihrer Intensität auch abnehmen. Zerlegt man den Bandenkomplex von $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, so sieht man, daß diese beiden Banden ihre Intensität in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit an der Probe im selben Verhältnis ändern. Insbesondere sieht man, daß die Banden bei ca. 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} beim Cs^+ im Vergleich zu Na^+ und Rb^+ keinesfalls intensiver sind. Die Zuordnung dieser schwachen Banden findet man in 6.3.

- 5) Die Halbwertsbreiten der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe nehmen in der Reihe $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ ab. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle 5. Außerdem ist aus Tabelle 5 ersichtlich, daß die Halbwertsbreiten der an-
- Tabelle 5: Halbwertsbreiten der $-\text{SO}_3^-$ -Banden.

Kation	33% Luftfeuchtigkeit	11% Luftfeuchtigkeit	scharf ge- trocknet
Na^+	150,0 cm^{-1}	151,5 cm^{-1}	160,5 cm^{-1}
Rb^+	144,0 cm^{-1}	144,0 cm^{-1}	145,0 cm^{-1}
Cs^+	142,5 cm^{-1}	143,0 cm^{-1}	146,0 cm^{-1}

tisymmetrischen Valenzschwingungen der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen mit zunehmender Feuchtigkeit der Probe abnehmen.

4.3. Bild der Hydratation dieser Ionen.

4.3.1. Erklärung des Ganges der OH- bzw. der OD-Valenzschwingung.

Die kräftigen Banden bei 3450 cm^{-1} werden durch die Valenzschwingungen des Hydratwassers am Kation verursacht. Dies hat ZUNDEL in (17), Seite 49 gezeigt; er schreibt dort:

"Damit ist bewiesen, daß die starke Bande bei großen Feuchtigkeiten hauptsächlich vom Wasser am Kation herrührt und daß es sich bei geringen Feuchtigkeiten bei dieser Bande nur um Wasser beim Kation handelt."

Wie in (2) und (14) bereits ausführlich beschrieben, beruht die Verschiebung der OH- bzw. OD-Banden in Abhängigkeit von den Kationen auf einer sicher von Ionenradius und Wertigkeit abhängenden Feldwirkung. Je kleiner das Kation und je größer seine Wertigkeit ist, desto stärker beeinflußt es das angelagerte Hydratwassermolekül, oder anders ausgedrückt: je größer das Kation ist und je kleiner seine Wertigkeit, desto weniger wird die Kraftkonstante der OH-Bindung seines Hydratwassers beeinflußt. In 5., Seite 21 wird dieser Einfluß des metallischen Kations auf das Hydrat-

wasser näher untersucht. Deutlich zu sehen ist jedoch, daß die Hydratwasserbande beim Cs^+ aus der Reihe herausfällt. Im nächsten Abschnitt möchte ich daher versuchen, zunächst das Verhalten des Cäsiums zu erklären.

4.3.2. Das Verhalten des Cs^+ - Ions.

In meiner Diplomarbeit (2) finden sich drei Möglichkeiten, das anomale Verhalten der Hydratisierung des Cs^+ -Ions zu erklären:

- a) Da die Deformierbarkeit eines Ions mit seinem Ionenradius zunimmt (22), könnte die Elektronenhülle des Cs^+ durch das Dipolfeld des Wassers so stark deformiert werden, daß das Cs^+ -Ion wieder stärker auf das Hydratwasser einwirken kann als das im Periodensystem voranstehende Rb^+ -Ion.
- b) Nach ZUNDEL, NOLLER und SCHWAB (18) wäre es nicht auszuschließen, daß sich auch bei kleinen Feuchtigkeiten etwas Wasser zwischen Kation und $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe einschiebt, was umso eher der Fall wäre, je schwächer die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation ist. Die Überlagerung dieser Bande des Wassers zwischen Kation und $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe und der Hydratwasserbande könnte zu einer scheinbaren Verschiebung letzterer führen.
- c) Unter der Annahme, daß das Cs^+ -Ion geringere Kräfte auf das Wasser ausübt als das Rb^+ -Ion, wäre es möglich, daß neben dem Hydratwasser am Cs^+ -Ion noch dimeres, nicht an die Ionen gebundenes Wasser vorliegt, welches ebenfalls, wie man aus zahlreichen Arbeiten (21), (23), (24) und (25) entnehmen kann, im Bereich von $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ absorbiert.

Mit den in 4.2. aufgeführten Befunden möchte ich nun untersuchen, welche der drei Möglichkeiten auszuschließen sind.

Gegen die Deutung b) - Wasser zwischen Cs^+ -Ion und $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe - spricht neben den bereits in meiner Diplomarbeit (2) aufgeführten Arbeiten von CARRINGTON, DRAVNICKS, SYMONS (26) *) und HERTZ (27) **) vor allem der Befund 4); denn würde es sich um eine scheinbare Verschiebung der Bande des Hydratwassers durch Überlagerung der Bande bei 3200 cm^{-1} ***) handeln, so müßte die Bande bei 3200 cm^{-1} bei der Cs^+ -Form wesentlich intensiver sein als bei der Rb^+ -Form, was nicht der Fall ist. Damit ist also der Befund b) - Wasser zwischen Kation und $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe - widerlegt.

Gegen die Deutung c) - neben dem Hydratwasser am Cs^+ -Ion könnte noch dimeres Wasser vorhanden sein - spricht der Befund 2) zusammen mit Befund 3). Denn würde noch dimeres Wasser vorliegen, so wäre nicht einzusehen, daß sich bei einer Luftfeuchtigkeit von 11% die Cs^+ -Form stärker hydratisiert als die Rb^+ -Form.

Damit bleibt noch die Deutung a) - durch Zunahme der Deformierbarkeit vom Li^+ zum Cs^+ wird die Anziehung zwischen Ion und Hydratwasser beim Cs^+ wieder größer -.

Wie man Arbeiten von FAJANS und JOOS (22) ****) bzw. WOLKENSTEIN (28) *****) entnehmen kann, ist die Deformier-

*) CARRINGTON, DRAVNICKS und SYMONS (26) zeigten mittels Kernresonanzuntersuchungen, daß die Wechselwirkung der Kationen mit dem Anion in wäßrigen Lösungen in der Reihe $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ beim Cs^+ am größten ist.

**) HERTZ (27) stellte auf Grund von Kernresonanzuntersuchungen die Hypothese auf, daß bei CsBr und CsJ die Ionen ohne Behinderung durch etwaiges Hydratwasser aneinanderstoßen.

*** ZUNDEL gibt in (17), Seite 52, zwei Möglichkeiten für das Auftreten einer Bande bei 3200 cm^{-1} an, nämlich:
1) Valenzschwingung eines Wassers an der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe.
2) Valenzschwingung einer Wasserstoffbrückenbindung, welche durch die Anlagerung einer zweiten Hydrathülle entsteht.

****) Molerefraktion (D-Linie) der Alkalimetallionen in wäßriger Lösung nach FAJANS und JOOS (22): $\text{Na}^+ 0,200$; $\text{K}^+ 2,23$; $\text{Rb}^+ 3,58$; $\text{Cs}^+ 6,24$.

*****) Siehe Fußnote *) Seite 18

barkeit bzw. Polarisierbarkeit des Cs^+ -Ions etwa doppelt so groß wie die des Rb^+ -Ions. Es tritt also die in (2) erwähnte zusätzliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Hydratwasser und dem Ion ein, da ja das Ion vom Wasserdipol polarisiert wird. Der Einfluß des Cs^+ -Ion auf das Hydratwasser ist damit stärker als er aufgrund des Ionenradius des Cs^+ -Ions zu erwarten wäre. Die Frage jedoch ist nun, ob dieser Effekt so groß ist, daß das Cs^+ -Ions merklich stärker auf das Hydratwasser einwirkt als das Rb^+ -Ion.

Dagegen sprechen jedoch auch die Befunde 2) und 3); denn man kann sich nicht vorstellen, daß dieser Wechselwirkungseffekt mit zunehmender Feuchtigkeit verschwindet, d. h. daß bei 33% Luftfeuchtigkeit die Hydratisierung des Cs^+ -Ions im Vergleich zum Rb^+ -Ion wieder schwächer werden sollte. Das Verschwinden der "Anomalie" bei größeren Feuchtigkeiten ist also mit dieser Erklärung nicht zu verstehen, die Deutung a) daher widerlegt. Dennoch ist die Ionendeformation, wie ich im folgenden Abschnitt diskutieren werde, die wesentliche Ursache der "anormalen" Hydratation des Cs^+ -Ions.

Bisher wurde die Anlagerung eines Hydratwassermoleküls an ein Metallion immer als eine Art polare Bindung betrachtet. Bedenkt man nun, daß bei scharfer Trocknung das durch die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe beeinflusste Cs^+ -Ion weitaus am stärksten polarisiert wird *), so folgt daraus, daß auf der der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe abgewandten Seite des Cs^+ -Ions die Elektronendichte besonders groß ist. Lagert sich nun ein Wassermolekül an das Cs^+ -Ion an, so wird hierdurch das Ion etwas von der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe gelockert und damit seine Polarisierung etwas kleiner. Der experimentelle Nachweis hierfür ist die Abnahme der Halbwertsbreite der antisymmetrischen $-\text{SO}_3^-$ -Valenz-

*) WOLKENSTEIN (28) gibt Seite 339 für die Polarisierbarkeit der Alkalimetallionen an (Einheit 10^{-24} cm^3):
 $\text{Li}^+ 0,029$; $\text{Na}^+ 0,187$; $\text{K}^+ 0,888$; $\text{Rb}^+ 1,49$; $\text{Cs}^+ 2,57$.

schwingung mit zunehmender Hydratisierung (Befund 5). Die Elektronendichte zwischen Ion und den freien Orbitalen des Wassers ist jedoch durch die polarisierende Wirkung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe auf das Cs^+ -Ion immer noch recht groß. Diese beim Cs^+ -Ion im Vergleich zu den übrigen Alkalimetall-Ionen relativ große Elektronendichte zwischen Ion und Sauerstoffatom des Wassers führt somit bei schwacher Hydratation bevorzugt beim Cs^+ -Ion zu einem zum polaren Bindungsanteil hinzutretenden homöopolaren Bindungsanteil. Für das Wasser bedeutet dies, daß es infolge dieses homöopolaren Bindungsanteils näher zum Cs^+ -Ion hinrückt als bei nur polarem Anteil. Aus dieser Betrachtung ergibt sich, daß das Cs^+ -Ion bei schwacher Hydratisierung mehr Einfluß auf das Wasser hat als das kleinere Rb^+ -Ion.

Nimmt nun die Hydratisierung des Rb^+ - bzw. Cs^+ -Ions mit zunehmender Feuchtigkeit an der Probe weiter zu, so werden die Ionen von der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe zunehmend gelockert (Befund 5) und damit weniger polarisiert. Dies wirkt sich - beim Cs^+ -Ion mehr als beim Rb^+ -Ion - auf die Art der Wechselwirkung Ion-Hydratwasser aus; denn als Folge davon wird beim polarisierbaren Cs^+ -Ion die Elektronendichte zwischen Wassermolekül und Cs^+ -Ion bevorzugt kleiner. Dies heißt aber, daß auch der homöopolare Bindungsanteil kleiner wird und sich das Cs^+ -Ion bei größeren Feuchtigkeiten in den normalen Gang der Hydratisierung der Alkalimetallionen einfügt.

Diese Deutung wird insbesondere durch Kernresonanzuntersuchungen von HERTZ (29) gestützt, der fand, daß bei Rb^+ und Cs^+ ein beträchtlicher Elektronenaustausch zwischen diesen Ionen und den Hydratwassermolekülen stattfindet.

Derartige, zu den polaren elektrostatischen Wechselwirkungen hinzukommende kovalente Wechselwirkung mit den Hydratwassermolekülen sind sicher bei allen Kationen zu finden, jedoch sind sie im Hinblick auf die Polarisierbarkeiten beim Cs^+ -Ion am wichtigsten. Man sieht aber, daß

diese Wechselwirkung sogar beim Cs^+ , wo sie - sieht man vom Fr^+ ab - am stärksten ist, recht klein ist. Damit kann man sie bei den späteren Betrachtungen gegenüber der reinen Ion-Dipolwechselwirkung vernachlässigen.

5. Die Spektren der schwach hydratisierten Proben; eine Gesetzmäßigkeit zwischen den Ioneneigenschaften und den Bandenlagen der OH-Valenzschwingung.

Die Be-, Al-, Ga-, In-, Tl-, Pb-, Sc-, Y-, La-, Ce-, Gd-, Ti-, Zr-, Hf-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Formen absorbieren im Bereich von 3600 cm^{-1} bis etwa 3000 cm^{-1} wesentlich stärker, als die Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Formen. Dies ist in Abb. 15, Seite 82 an einigen Beispielen gezeigt. Insbesondere findet man bei diesen Ionen im OH-Valenzschwingungsbereich mehr als eine OH-Bande, wie bereits unter 3.2. erwähnt. Schon in (2) wurde darauf hingewiesen, daß bei der Be-Form (Abb. 20, Seite 86) und den Al-, Ga-, In- und Tl-Formen ein nicht so einfacher Anlagerungsmechanismus des Hydratwassers vorliegt wie bei den in 4. bereits besprochenen Kationen.

Ausser den Veränderungen im OH-Valenzschwingungsbereich findet man auch Veränderungen an den SO_3^- -Gruppen (siehe 7.).

Über die Hydratation der oben erwähnten Ionen möchte ich nun in den folgenden Abschnitten berichten.

5.1. Deutung der Spektren bei sehr schwacher Hydratisierung der Proben.

Zuordnung der Banden im OH-Valenzschwingungsbereich.

Die Spektren des OH-Valenzschwingungsbereichs dieser Formen zeigen die Abbildungen 20 - 37, Seite 86 - 103. In verschiedenen Abbildungen sind sowohl die Spektren der scharf getrockneten Proben als auch die Spektren bei 7% Feuchtigkeit an den Folien eingetragen; die Spektren der scharf getrockneten Proben erkennt man dabei an der kleineren Extinktion der OH-Banden.

Aus den Abbildungen ist zu ersehen, daß nach kräftiger Trocknung bei allen Kationen im Bereich $3450 - 3200\text{ cm}^{-1}$

Tabelle 6: Ionenradien, Ionenmasse, Bandenlagen der OH-Valen- gen, Bandenlagen der Valenzschwingungen der $-\text{SO}_3^-$ - artung und Kraftkonstanten k' der durch die Kat

Kation	r Å (3)	Masse g/Mol (4)	OH-Valenzschwingungen in cm^{-1}		Intensität der Bande bei 3200 cm^{-1} ****)
			Bande des ersten Hy- dratwassers	Banden bei 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} ***)	
Li ⁺	0,68	6,94	3463 ± 2 **)	vorhanden	0
Na ⁺	0,97	22,99	3466 ± 2 **)	vorhanden	0
K ⁺	1,33	39,10	3467 ± 2 **)	vorhanden	0
Rb ⁺	1,47	85,48	3474 ± 2 **)	vorhanden	0
Cs ⁺	1,67	132,91	3467 ± 2 **)	vorhanden	0
Be ⁺⁺	0,44	9,01	3202 ± 6	-	5
Mg ⁺⁺	0,66	24,32	3400 ± 6	vorhanden	2
Ca ⁺⁺	0,99	40,08	3436 ± 2 **)	vorhanden	1
Sr ⁺⁺	1,12	87,63	3446 ± 2 **)	vorhanden	1
Ba ⁺⁺	1,34	137,36	3458 ± 2 **)	vorhanden	1
Al ⁺⁺⁺	0,51	26,98	3195 ± 6	-	5
Ga ⁺⁺⁺	0,62	69,72	3339 ± 6	-	4
In ⁺⁺⁺	0,81	114,82	3362 ± 6	-	4
Tl ⁺⁺⁺	0,95	204,39	3400 ± 10	-	0
Pb ⁺⁺	1,20	207,21	3381 ± 10	vorhanden	0
Sc ⁺⁺⁺	0,81	44,96	3300 ± 8	-	4
Y ⁺⁺⁺	0,93	88,92	3353 ± 6	vorhanden	3
La ⁺⁺⁺	1,44	138,92	3375 ± 6	vorhanden	2
Ce ⁺⁺⁺	1,07	140,13	3383 ± 6	vorhanden	2
Gd ⁺⁺⁺	1,02*)	157,26	3363 ± 6	vorhanden	3
TiO ⁺⁺	-	-	3265 ± 6	-	4
Zr ⁺⁺⁺⁺	0,79	91,22	3285 ± 8	-	4
Hf ⁺⁺⁺⁺	0,78	178,50	3280 ± 8	-	4
Mn ⁺⁺	0,80	54,94	3384 ± 6	vorhanden	2
Fe ⁺⁺	0,64	55,85	3320 ± 6	-	5
Co ⁺⁺	0,72	58,94	3374 ± 6	-	3
Ni ⁺⁺	0,69	58,71	3380 ± 6	-	3
Cu ⁺⁺	0,72	63,54	3319 ± 6	-	5
Zn ⁺⁺	0,74	65,38	3350 ± 6	-	3

*) Dieser Wert wurde (9) entnommen.

**) Diese Werte wurden (2) entnommen.

*** Es handelt sich um die zusammengehörigen schwachen

****) Die Intensität dieser Bande ist ein Maß für den Aus-
ein Maß für die relative Intensität dieser Bande bei
sität bedeutet.

*****) Die angegebenen Bandenlagen sind die der nach Aufhe-
der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe entstehenden symmetrischen und anti
Abb. 8).

lenzschwingungen, Bandenlagen der H_2O -Scherenschwingungs-Gruppe, Aufspaltung der $-SO_3$ -Gruppe² durch Aufhebung der Entionen beeinflussten OH-Bindung des ersten Hydratwassers.

H ₂ O-Scheren- schwingungen in cm ⁻¹	Valenzschwingungen ¹ der -SO ₃ -Gruppe in cm ⁻¹ (*****)			Aufspaltung der -SO ₃ - Gruppe	k'.10 ⁻⁵ dyn/cm
	symm.	antisymm.			
1642 +2	1030 +3	1134 +5	1203 +5	69 +10	6,598
1641 +2	1042 +3	1188 +5	1226 +5	38 +10	6,652
1641 +2	1037 +3	1191 +5	1223 +5	31 +10	6,695
1641 +2	1036 +3	1194 +5	1219 +5	25 +10	6,711
1644 +2	1031 +3	1189 +5	1219 +5	30 +10	6,723
1651 +2	1044 +3	1160 +5	1269 +5	109 +10	6,212
1648 +2	1052 +3	1170 +5	1229 +5	59 +10	6,343
1639 +2	1040 +3	1169 +5	1223 +5	54 +10	6,461
1639 +2	1044 +3	1179 +5	1227 +5	48 +10	6,493
1636 +2	1039 +3	1169 +5	1204 +5	35 +10	6,544
1648 +2	1039 +3	1151 +5	1269 +5	118 +10	5,980
1636 +2	1032 +3	1148 +5	1261 +5	113 +10	6,072
1637 +2	1035 +3	1141 +5	1251 +5	110 +10	6,184
1630 +2	1035 +3	1145 +5	1216 +5	71 +10	6,257
1631 +2	1026 +3	1129 +5	1191 +5	62 +10	-
1646 +2	1040 +3	1137 +5	1268 +5	131 +10	6,184
1642 +2	1041 +3	1138 +5	1257 +5	119 +10	6,251
1638 +2	1039 +3	1145 +5	1228 +5	83 +10	6,325
1637 +2	1040 +3	1143 +5	1228 +5	85 +10	6,303
1643 +2	1041 +3	1143 +5	1242 +5	99 +10	6,291
1635 +2	1032 +3	1131 +5	1266 +5	135 +10	-
1643 +2	1032 +3	1138 +5	1287 +5	149 +10	5,970
1645 +2	1031 +3	1150 +5	1285 +5	135 +10	5,968
1638 +2	1042 +3	1149 +5	1223 +5	74 +10	6,396
1638 +2	1036 +3	1143 +5	1273 +5	130 +10	6,091
1639 +2	1039 +3	1150 +5	1227 +5	77 +10	6,370
1643 +2	1039 +3	1150 +5	1222 +5	72 +10	6,356
1636 +2	1038 +3	1148 +5	1239 +5	91 +10	6,370
1641 +2	1037 +3	1140 +5	1262 +5	122 +10	6,379

Banden bei 3600 und 3200 cm^{-1} nach Trocknung.
bau der zweiten Hydrathülle. Die Zahlenangaben 0 - 5 sind
7% Feuchtigkeit an der Probe, wobei 5 die größte Inten-

bung der Entartung der antisymmetrischen Valenzschwingung
symmetrischen Schwingungen der Rasse A' bzw. A" (siehe

eine kräftige OH-Valenzschwingungsbande übrigbleibt. Die Lagen des Maximums dieser OH-Valenzschwingungsbanden sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Weiter ist den Spektren zu entnehmen, daß bei einigen Kationen schwache Banden bei ca. 3600 cm^{-1} und ca. 3200 cm^{-1} deutlich zu erkennen sind. Diese Banden werden in Abschnitt 6.3. näher diskutiert.

In 4. wurde die kräftige Bande um 3450 cm^{-1} der OH-Valenzschwingung eines am Kation angelagerten Hydratwassers zugeordnet. Nach Tabelle 6 ändert auch bei den hier aufgeführten Ionen die kräftige OH-Bande ihre Lage in Abhängigkeit vom Kation.

Machen wir daher die Hypothese, daß die kräftige Bande im Bereich von $3450 - 3200\text{ cm}^{-1}$ der OH-Valenzschwingung eines an das metallische Kation angelagerten Wassers zuzuschreiben ist. In 5.2. soll untersucht werden, ob sich eine Gesetzmäßigkeit zwischen Ioneneigenschaften und Lagen dieser Bande finden läßt.

Zusätzlich ist noch darauf hinzuweisen, daß sich das Kation bei kleinen Feuchtigkeiten an der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe aufhält, worauf in 7. näher eingegangen wird.

5.2. Zusammenhang zwischen Wertigkeit, Ionenradius und Lage der Banden im Bereich von $3450 - 3200\text{ cm}^{-1}$; Ableitung einer Gesetzmäßigkeit.

Wie der Tabelle 6 zu entnehmen, findet man ebenso wie bei den ein- und zweiwertigen Kationen auch bei den drei- und vierwertigen einen Gang der Bande der OH-Valenzschwingung des ersten Hydratwassers im Bereich $3450 - 3200\text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit vom Kation.

Bereits in (17) und (2) wurde versucht, eine Gesetzmäßigkeit zwischen der Lage dieser Bande und den Bestimmungsgrößen der Kationen (Wertigkeit, Ionenradius u.a.), an die dieses "Hydratwasser" angelagert ist, zu finden.

Eine derartige Gesetzmäßigkeit soll in folgendem aufgestellt werden. Dabei geht man von der für das freie Wassermolekül gültigen Schwingungsgleichung aus und versucht den Einfluß, den das Ion auf die einzelnen das Wassermolekül charakterisierenden Größen in dieser Schwingungsgleichung nimmt, in eine gesetzmäßige Form zu bringen.

HERZBERG (30), Seite 169 und WOLKENSTEIN (28), Seite 513 geben Formeln für die Frequenzen der Schwingungen eines XY_2 -Moleküls an; sie lauten nach HERZBERG (30):

$$\omega_3^2 = \left(1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \alpha\right) \frac{k}{m} \quad (I)$$

$$\omega_1^2 \omega_2^2 = 2 \left(1 + \frac{2m}{M}\right) \frac{k}{m^2} \cdot \frac{k'}{l^2} \quad (II)$$

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 = \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha\right) \frac{k}{m} + \frac{2}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \alpha\right) \frac{k'}{l^2} \quad (III)$$

Die einzelnen Größen in den Gleichungen bedeuten im Falle des Wassermoleküls:

- ω_1 = Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung,
- ω_2 = Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingung,
- ω_3 = Frequenz der antisymmetrischen Valenzschwingung,
- m = Masse des Wasserstoffatoms,
- M = Masse des Sauerstoffs,
- 2α = Valenzwinkel im Wassermolekül,
- k = Kraftkonstante in Richtung der OH-Bindung,
- k' = Kraftkonstante senkrecht zur OH-Bindung,
- l = Abstand zwischen Sauerstoffatom und Wasserstoffatom im Wassermolekül.

Zwischen der Wellenzahl $\bar{\nu}$ und der Frequenz ω besteht folgende allgemein bekannte Beziehung: $2\pi\bar{\nu}c = \omega$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Wie in 4.1. bereits erwähnt, fallen bei den hier vorliegenden Verhältnissen die symmetrische und antisymmetri-

sche Valenzschwingung, die bei einem XY_2 -Molekül zu erwarten wären, zusammen. Aus den Gleichungen (I)-(III) ist ersichtlich, daß die Schwingungsfrequenzen neben den Kraftkonstanten noch von den Massen und dem Valenzwinkel abhängen. Da die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungsbanden zusammenfallen, kann man in den obigen Gleichungen $\omega_1 = \omega_3$ setzen. Hiermit kann man für ω_1 entweder Gleichung (I) oder eine aus (II) und (III) abgeleitete Gleichung verwenden. Es ist zweckmäßig, mit der wesentlich einfacheren Gleichung (I) zu operieren.

Welche Eigenschaften der Kationen können nun die Lage der OH-Valenzschwingung eines angelagerten Wassermoleküls beeinflussen?

Die Kationen unterscheiden sich durch Wertigkeit Z , Ionenradius r , Polarisierbarkeit P , elektronische Struktur und Masse M_{Ion} .

Beim stark polarisierbaren Cs^+ -Ion fand man in 4.2., daß der Einfluß der Polarisierbarkeit des Ions recht klein ist; man kann ihn in der folgenden Betrachtung daher vernachlässigen. Durch die elektronische Struktur der Kationen bedingte Einflüsse auf die Hydratwassermoleküle werden in 6.2.1. und 6.2.2. behandelt.

Betrachtet man Gleichung (I), so sieht man, daß die Schwingungsfrequenz durch die Größen M , $\sin\alpha$ und k bestimmt ist. Will man eine Gesetzmäßigkeit zwischen den Ioneneigenschaften und der Wellenzahl der Valenzschwingungsbande des Hydratwassers aufstellen, so muß man zunächst den Einfluß der Ionen auf die einzelnen Größen, die $\bar{\nu}$ bestimmen, betrachten, nämlich $M + \Delta M$ *), $\sin\alpha$ und k .

*) Der Einfluß der Ionenmasse auf die Schwingung des H_2O -Moleküls soll in der Diskussion zunächst dadurch berücksichtigt werden, daß man der Masse des Sauerstoffs einen Betrag ΔM hinzufügt. ΔM hängt von der Ionenmasse und insbesondere von der zwischenmolekularen Bindung Ion-Wassermolekül ab.

Diese Betrachtung vereinfacht sich wesentlich dadurch, daß man annehmen kann, da der Einfluß, den das Ion "über" $\sin\alpha$ und "über" $M+\Delta M$ auf $\bar{V}$ nimmt, klein ist im Vergleich zu seinem Einfluß "über" k . Zunächst soll gezeigt werden, daß diese Annahmen plausibel sind; daß sie berechtigt waren, werden die experimentellen Ergebnisse zeigen.

Für diese Betrachtung schreibt man Gleichung (I) in der Form:

$$\bar{V} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m} + \frac{2k}{M} \sin^2\alpha} \quad (IV)$$

Als erstes wird gezeigt, daß die Änderung der nach Gleichung (IV) berechneten Frequenzen klein sind, wenn man die größtmöglichen Einflüsse des Kations auf den Ausdruck $\frac{2}{M+\Delta M} \sin^2\alpha$ berücksichtigt. $M+\Delta M$ wird dabei zunächst als konstant betrachtet.

Der Änderung des Valenzwinkels 2α sind beim H_2O -Molekül sowohl eine obere, wie auch eine untere Grenze gesetzt. Die obere Grenze ist durch den Tetraederwinkel von 109° gegeben, die untere durch den von den p-Orbitalen bestimmten Winkel von 90° .

Man muß also nur abschätzen, wie sich die durch das Kation etwa verursachte maximale Winkeländerung auf den zweiten Summanden unter der Wurzel in Gleichung (IV) und damit auf die Wellenzahl auswirkt.

Mit der von HERZBERG (30) für das freie Wasser angegebenen Kraftkonstanten $k = 7,76 \cdot 10^5$ dyn/cm erhält man nach Gleichung (IV), wenn man für 2α 90° bzw. 109° setzt:

$$\begin{array}{ll} \text{für } 2\alpha = 90^\circ & \bar{V} = 3722 \text{ cm}^{-1} \\ \text{für } 2\alpha = 109^\circ & \bar{V} = 3760 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Bezogen auf den für den Winkel von 105° (freies Wasser) berechneten Wert 3750 cm^{-1} beträgt demnach die größte Abweichung 28 cm^{-1} , was einer relativen Änderung von 0,75% entspricht.

Betrachtet man nun die Bandenlagen der OH-Valenzschwingung des Hydratwassers in Tabelle 6, so erkennt man, daß

sich diese in Abhängigkeit vom Ion um maximal 265 cm^{-1} in ihrer Lage verändern. Diese Änderung ist etwa zehnmal größer, als die maximale Änderung der Wellenzahl sein kann, wenn sie nur von einer Änderung des $\sin\alpha$ in Gleichung (IV) herrühren würde.

Doch wird der zweite Summand auch noch von der *M a s s e* des Kations beeinflusst (siehe Fußnote *) Seite 26). An das Kation wird das Wassermolekül meist nur durch zwischenmolekulare Kräfte gehalten, woraus man schließen muß, daß die "Kopplung" des Kations an den Sauerstoff des Wassermoleküls gering ist. Da sich außerdem der Sauerstoff sowohl bei der symmetrischen als auch bei der antisymmetrischen Valenzschwingung sehr wenig an der Schwingung beteiligt, ihre Frequenz also wenig beeinflusst, ist es plausibel, daß der durch das Kation verursachte Masseneinfluß auch nur sehr gering ist.

Man kann den Masseneinfluß daher zusammen mit der Änderung des Valenzwinkels durch das Kation versuchsweise bei der nun folgenden Betrachtung vernachlässigen. Hiermit nimmt man an, daß die Verschiebung der Lage der Bande der OH-Valenzschwingung des Hydratwassers in erster Linie vom Einfluß der Kationen auf die Kraftkonstante k der Valenzschwingung des H_2O abhängt.

Dieser Zusammenhang zwischen Ioneneigenschaften und Kraftkonstante soll nun abgeleitet werden.

Dabei geht man auf folgende Weise vor:

Zunächst leitet man einen *Z u s a m m e n h a n g* *z w i s c h e n* *d e n* *I o n e n e i g e n s c h a f t e n* und der *O H - B i n d u n g s l ä n g e* im Hydratwassermolekül ab; aus dieser vom Kation abhängigen OH-Bindungslänge kann dann auf die durch das Kation verursachte Veränderung der Kraftkonstanten des Hydratwassermoleküls geschlossen werden.

Durch die Anlagerung eines Wassermoleküls an ein Kation wird die OH-Bindung im Wassermolekül gelockert, da

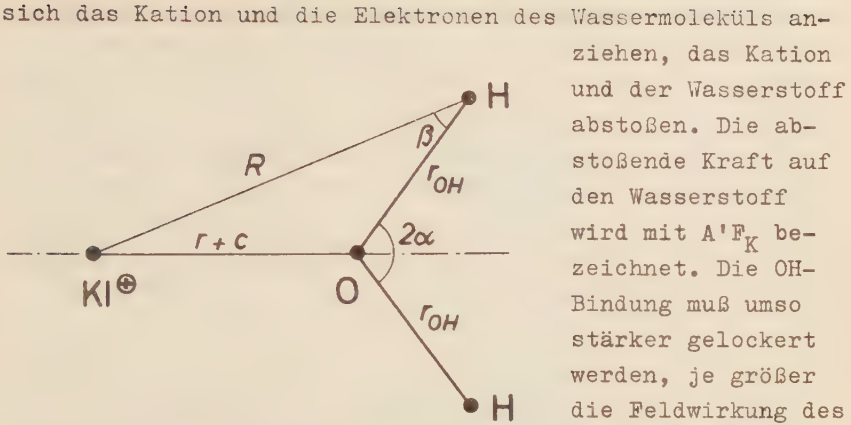


Abb. 2: Anlagerung eines Wassermoleküls an ein Kation.

sein Radius sind. Abb.2 zeigt ein an ein Kation KI^+ angelagertes Wassermolekül. Der Abstand $KI^+ - O$ ist dabei durch den Ionenradius r des Kations und durch einen durch die Geometrie des Wassermoleküls bestimmten Betrag c gegeben. Der $KI^+ - H$ -Abstand R ist wiederum eine Funktion von $r + c$, dem Valenzwinkel 2α und dem OH -Abstand im Wassermolekül. Eine exakte Ableitung der Größen $r + c$ und R aus der Geometrie des Moleküls wird später angegeben.

Neben dem Kation wirkt von der anderen Seite natürlich auch das Anion - in diesem Falle also die $-SO_3^-$ -Gruppe - auf das Hydratwassermolekül. Die vom Anion auf das Proton ausgeübte anziehende Kraft $B' \cdot F_A$ ist der vom Kation wirkenden Kraft $A' \cdot F_K$ gleichgerichtet, d. h. sie trägt ebenfalls zur Lockerung der OH -Bindung im Wassermolekül bei. Zu diesen beiden Kräften kann noch eine Kraft $C' \cdot F_H$ hinzukommen, welche von einem homöopolaren Bindungsanteil der Kationen an das Wasser herrührt. Zunächst werden nur Kationen betrachtet, bei welchen ein solcher Bindungsanteil nicht zu erwarten ist (siehe aber 6.2.2.). Ferner sind alle diejeni-

gen Ionen zunächst nicht betrachtet, deren spezifische elektronische Struktur bei der Wechselwirkung Kation - Wassermolekül eine Rolle spielt (Übergangselemente, siehe 6.2.1.).

Diesen gleichgerichteten Kräften $A' \cdot F_K$ und $B' \cdot F_A$ sowie $C' \cdot F_H$ wirkt nun die rücktreibende Kraft F des OH-Oszillators entgegen. Gleichgewicht tritt ein, wenn diese Kraft F gleich den von den Ionen auf das Wasserstoffatom ausgeübten Kräften ist, d. h. wenn:

$$- F = A' \cdot F_K + B' \cdot F_A + C' \cdot F_H \quad (V)$$

Um in diese Gleichgewichtsbedingung einsetzen zu können, soll nun näher auf die einzelnen Kräfte eingegangen werden.

Nimmt man an, die OH-Schwingung sei harmonisch, so gilt für die rücktreibende Kraft F :

$$F = -k \cdot x \quad (VI)$$

k ist dabei die Kraftkonstante des freien Wassers und x die Auslenkung des Wasserstoffs aus der Ruhelage.

Für die abstoßende Kraft $A' \cdot F_K$ zwischen Kation und Wasserstoffatom des Wassermoleküls gilt das COULOMBSche Gesetz. Da F_K entlang R wirkt, die OH-Bindung jedoch in der Schwingungsrichtung des H-Atoms - die im Falle der antisymmetrischen Valenzschwingung mit der OH-Bindungsrichtung zusammenfällt - gelockert wird, hat man von F_K nur die in die OH-Richtung fallende Komponente zu setzen, für die sich nach Abb. 2 ergibt:

$$(A' \cdot F_K)_{OH} = A' \cdot \frac{Z_{KI} \cdot e_o^2 \cdot \cos \vartheta}{R^2} \quad (VII)$$

Das Feld des Kations, welches auf das Wasserstoffatom wirkt, ist durch Ladungsverschiebung in dem sich zwischen Kation und Wasserstoffatom befindenden "Rest" des Wassermoleküls (die Elektronen und evtl. auch das Sauerstoffatom)

geschwächt; dies wird durch A' berücksichtigt, um die Abhängigkeit dieser Schwächung von der Lage des jeweiligen Kations am Wassermolekül zu verstehen, betrachtet man Abb. 3, die ein maßstabgetreues Modell eines an ein Kation angelagerten Wassermoleküls darstellt.

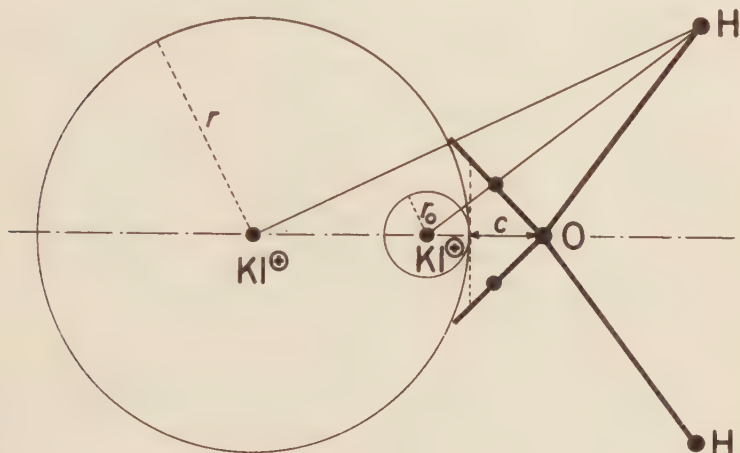


Abb. 3: Anlagerung eines Wassermoleküls an verschiedene Kationen.

Der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und dem "Berührungspunkt" des Kations kann im Rahmen der Genauigkeit dieser Betrachtung konstant $0,25 \text{ \AA}$ gesetzt werden. Denn der Einfluß von c auf die zur Rechnung notwendigen Größen R und $\cos \beta$, welche direkt in die Rechnung eingehen, ist nicht beträchtlich (siehe unten). Zu diesem Wert von $0,25 \text{ \AA}$ kommt man, wenn man die freien Orbitale des Wassermoleküls aufzeichnet, wobei zu bedenken ist, daß der Schwerpunkt der negativen Ladung in diesen $0,25 \text{ \AA}^*$ vom Sauerstoff entfernt ist.

Die Abschwächung des Feldes kommt durch Verschiebung

*) Dieser Wert wurde einer Arbeit von BRILL (31) entnommen.

der Ladung zustande. Die inneren Elektronen der Sauerstoffs sind nur wenig, die äußeren (Bindungselektronen sowie Elektronen der freien Orbitale) weit mehr deformierbar. Daher vernachlässigt man bei der folgenden Betrachtung versuchsweise die Verschiebung der inneren Elektronen *). Die Abschirmung setzt sich dann aus zwei Beträgen zusammen; nämlich einem Glied, das von den Bindungselektronen der OH-Bindung herrührt und einem Glied, das durch die Elektronen der freien Orbitale gegeben ist. Auf diese zwei Anteile soll nun näher eingegangen werden.

Der Anteil, den die Bindungselektronen verursachen, ist näherungsweise vom Ion unabhängig, d. h. durch eine Konstante A **) gegeben. Der Anteil, den die Elektronen der freien Orbitale liefern, hängt von der Verteilung der Elektronen in den freien Orbitalen und der Lage des Kations zu diesen Orbitalen ab.

Der Abfall der Ladungsverteilung in den freien Orbitalen nach außen hin sei durch Ae^{-by^2} **) angenähert, wobei das Maximum dieser Funktion natürlich im Ladungsschwerpunkt in den freien Orbitalen liegen muß. Da die Feldwirkung der Ladungsverteilung umgekehrt proportional ist, genügt sie der Funktion $A(1 - e^{-by^2})$. Damit erhält man für A', das ein Maß für die Abschirmung ist:

$$A' = A + A (1 - e^{-by^2}) = A (2 - e^{-by^2}) \quad (\text{VIII})$$

Aus Gleichung (VII) und (VIII) ergibt sich für die abstossende Kraft zwischen Kation und Wasserstoffatom des Wassermoleküls:

*) Nach Dr. H. PREUSS ist es üblich, die inneren Elektronen als starr zu betrachten.

**) Es ist in guter Näherung möglich, die Konstante A der Bindungselektronen gleich der Konstanten A der Elektronen der freien Orbitale zu setzen.

$$(A' \cdot F_K)_{OH} = A (2 - e^{-by^2}) \frac{Z_{KI} \cdot e_o^2 \cdot \cos \beta}{R^2} \quad (IX)$$

Die der Kraft $A' \cdot F_K$ gleichgerichtete Kraft $B' \cdot F_A$ ist die COULOMBkraft zwischen Anion und Wasserstoff, welche um den konstanten Faktor B' geschwächt ist. Hierbei ist B' wieder eine Abschirmkonstante. F_A ist von der Art des Anions abhängig. Da im vorliegenden Fall immer das gleiche Anion, nämlich die $-SO_3^-$ -Gruppe vorhanden ist, ist hier F_A im wesentlichen konstant (siehe hierzu 6.1.2. und 6.3.). Das somit konstante $B' \cdot F_A$ soll im folgendem gleich F_A' genannt werden.

Setzt man nun (VI) und (VII') in (V) ein, so erhält man folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$k \cdot x = A (2 - e^{-by^2}) \frac{Z_{KI} \cdot e_o^2 \cdot \cos \beta}{R^2} + F_A' \quad (X)$$

Für R und $\cos \beta$ gelten dabei folgende Beziehungen:

$$R^2 = (r + c)^2 + (r_{OH} + x)^2 + 2 (r + c)(r_{OH} + x) \cos \beta \quad (XI)$$

$$\cos \beta = \frac{R^2 + (r_{OH} + x)^2 - (r + c)^2}{2 R (r_{OH} + x)} \quad (XII)$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung (VIII) läßt sich sofort die durch den Kationen- und Anioneneinfluß bedingte Änderung der OH-Bindungslänge angeben.

$$r_{OH}' = r_{OH} + x = r_{OH} + A(2 - e^{-by^2}) \frac{Z_{KI} \cdot e_o^2 \cdot \cos \beta}{R^2 \cdot k} + \frac{F_A'}{k}, \quad (XIII)$$

wobei r_{OH} die Bindungslänge des freien Wassers ist.

Damit ist ein Ausdruck für die durch Kation und Anion beeinflusste OH-Bindungslänge gefunden; nun benötigt man einen Zusammenhang zwischen der OH-Bindungslänge r_{OH} und der dazugehörigen

K r a f t k o n s t a n t e k' .

Eine empirische Formel, die es erlaubt, aus dem OH-Abstand r_{OH}' die dazugehörige Kraftkonstante zu berechnen, wurde von BADGER (32) angegeben; sie lautet:

$$k' = \frac{1,86 \cdot 10^5}{(r_{OH}' - d_{ij})^3} \text{ dyn/cm} \quad (\text{XIV})$$

d_{ij} ist für die gegebenen Werte i und j der Reihen des periodischen Systems, in denen sich die schwingenden Atome befinden, eine Konstante, die wie r_{OH}' in Å eingesetzt wird. Nach WOLKENSTEIN (28) befindet sich diese Formel mit dem Versuch in guter Übereinstimmung. BADGER (32) leitete diese Formel jedoch nur für zweiatomige Moleküle ab, für das Wassermolekül prüfte sie GORDY (33). Er fand für die Kraftkonstante einen Wert von $7,69 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^*$, der vom hier verwendeten Wert von $7,76 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ nur um 1% abweicht. Man kann die Formel den Verhältnissen am Wassermolekül weiter anpassen, indem man nicht die tabellierten d_{ij} benutzt, sondern ein d_w aus den bekannten Werten k und r_{OH} des freien Wassers ** nach Gleichung (XIV) berechnet. Man erhält:

$$d_w = 0,3438 \text{ Å}$$

Die Ergebnisse der nachfolgenden Rechnung rechtfertigen dieses Vorgehen.

Zurückkommend auf die Gleichgewichtsbedingung (X) ist es nun erforderlich, die Konstanten b und y , sowie auch A und F_A' zu bestimmen.

*) Um die Abweichung der mit der BADGERformel errechneten Kraftkonstanten anzugeben, vergleicht GORDY diesen Wert mit dem von BONNER (34) angegebenen Wert $8,23 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$. Dieser Wert weicht jedoch seinerseits von den heute bekannten Werten um 6% ab.

**) OH-Abstand des freien Wassers: $r_{OH} = 0,965 \text{ Å}$ (PAULING (9) Seite 96).
Kraftkonstante des freien Wassers: $k = 7,76 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ (HERZBERG (30) Seite 161).

Berechnet man nach der BADGERformel die Werte für x_{gem} , so sieht man, daß sie zwischen 0,03 und 0,07 Å liegen. Man kann sie daher bei der Berechnung von R und $\cos \beta$ nach den Gleichungen (XI) und (XII) vernachlässigen.

Nun zur Bestimmung der Größen y und b, die mit der Elektronenverteilung in den freien Orbitalen des Wassers und der Lage der Kationen zu den freien Orbitalen zusammen hängen. Dazu schreibt man für e^{-by^2} zunächst $e^{-b'y'^2}$.

Nach Abb. 3 wären Ionen mit einem Radius von ca. 0,15 Å am stärksten abgeschirmt, denn die Funktion $e^{-b'y'^2}$ hat an dieser Stelle ihr Maximum.

Aus der Geometrie des Problems ergibt sich, daß y' als Funktion vom Ionenradius r dargestellt werden muß, und zwar ist y' proportional r, wobei sich der Nullpunkt der Funktion $1 - e^{-b'y'^2}$ aus folgender Überlegung ergibt: Für diesen Radius $r_0 = 0,15$ Å muß die Klammer $(2 - e^{-b'y'^2})$ den kleinsten Wert annehmen, d. h. es gilt $2 - e^{-b'y'^2} = 1$. Da b' stets > 0 ist, was aus der Ladungsverteilung der Elektronen unmittelbar einzusehen ist, ist diese Bedingung erfüllt, wenn man $y' = c(r - 0,15)$ setzt, wobei c eine Konstante ist. Um nun zu einem Ausdruck der Form e^{-by^2} zu gelangen, setzt man für $y = (r - 0,15)$ und faßt das mit der Elektronenverteilung zusammenhängende b' mit c^2 zu einer neuen Konstante b zusammen, die noch bestimmt werden muß.

Im Prinzip ist es möglich, die drei Unbekannten A, b und F_A' mit jeweils drei Ionen zu berechnen, vorausgesetzt die Gleichung (X) gibt den Sachverhalt richtig wieder. Dieses Gleichungssystem mit drei Unbekannten ist nur mit beträchtlichem Aufwand zu lösen. Trägt man aber

$$Z_{\text{KI}} \cdot e_0^2 \cdot \cos \beta (2 - e^{-b(r - 0,15)^2}) / R^2 \cdot k \text{ gegen } x_{\text{gem}}$$

auf, so ist es möglich, durch Variation von b die Punkte auf eine Gerade zu bringen. Die beste Gerade erhält man mit einem Wert von $b = 0,25$ Å.

In Abb. 4 sind die Werte $Z_{KI} \cdot e_o^2 \cdot \cos \beta (2 - e^{-by^2}) / R^2 \cdot k$ gegen x_{gem} aufgetragen. Aus diesem Diagramm entnimmt man: Erstens: Aus der Tatsache, daß die Punkte im Rahmen der Meßgenauigkeit der Bandenlagen auf einer Geraden liegen, folgt, daß der Ansatz (X) physikalisch sinnvoll ist *). Zweitens: Aus der Steigung der Geraden und ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate erhalten wir die Werte für A und F_A'/k . Man erhält:

$$\begin{aligned} A &= 0,09 & (e_o \text{ in el.stat. Einheiten, } R \text{ in cm,} \\ F_A'/k &= 0,026 \text{ \AA} & r \text{ in \AA \text{ und } k \text{ in dyn/cm eingesetzt}) \end{aligned}$$

Nun ist es möglich, $r_{OH}' = r_{OH} + x$ in die BADGERformel einzusetzen; man erhält somit für die durch Kation und Anion beeinflusste Kraftkonstante des Hydratwassers:

$$\begin{aligned} k' &= \frac{1,86 \cdot 10^5}{(r_{OH} + (A' \cdot F_K)_{OH}/k + F_A'/k + d_w)^3} & (XV) \\ &= \frac{1,86 \cdot 10^5}{(r_{OH} + 0,09(2 - e^{-0,25(r-0,15)^2}) \frac{Z_{KI} \cdot e_o^2 \cdot \cos \beta}{R^2 \cdot k} + 0,026 - 0,344)^3} \end{aligned}$$

*) Man beobachtet, daß die großen Alkalimetallionen mit zunehmendem Radius zunehmend von der Geraden abweichen. Dies mag seine Ursache darin haben, daß die Ladungsverteilung in der Rechnung durch eine GAUSS-Funktion beschrieben wurde. In Wirklichkeit wäre eine Orbitalfunktion $r^n e^{-r}$ zu verwenden, welche nach außen hin im wesentlichen wie eine e-Funktion abfällt. Bei Verwendung dieser Funktion wären aber zwei Parameter zu bestimmen, was die Berechnung noch mehr erschweren würde. Da - abgesehen von der geringfügigen Abweichung der sehr großen Ionen - die GAUSS-Funktion die Verhältnisse befriedigend beschreibt, ist es vernünftiger, die Darstellung mit nur einem Parameter zu wählen.

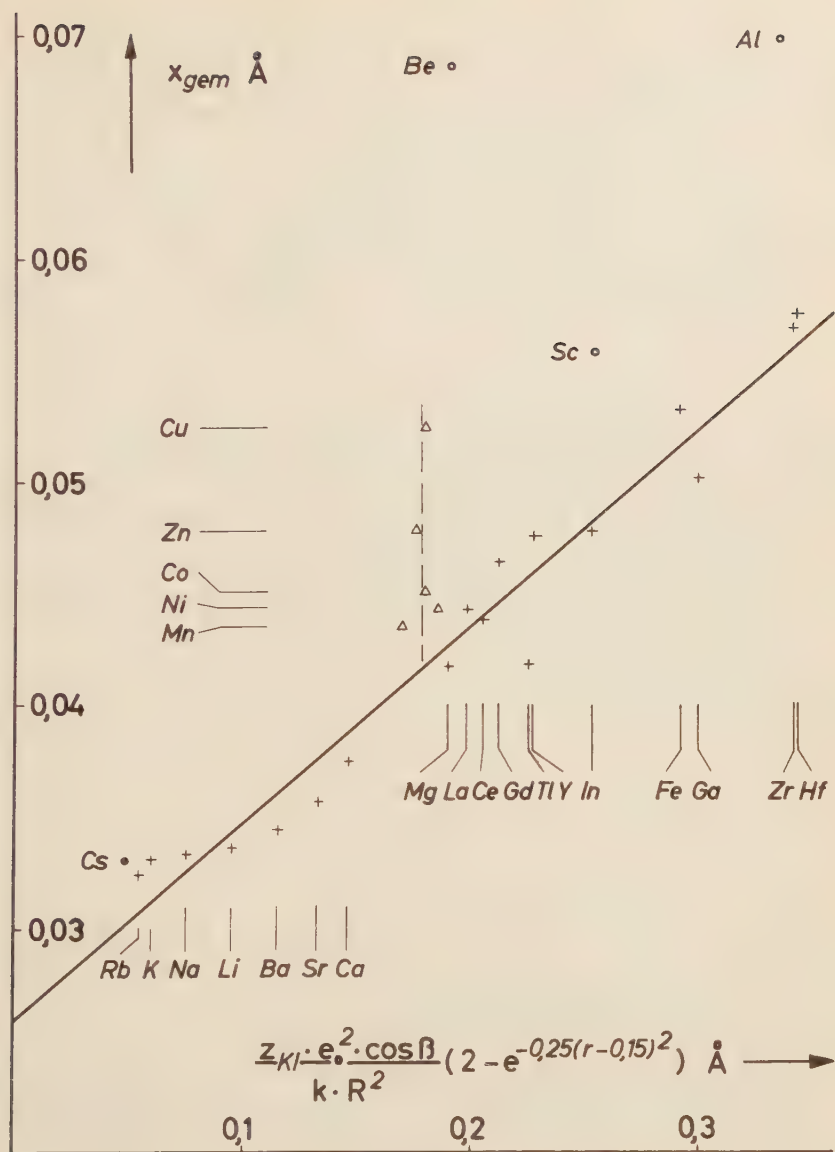


Abb. 4: Zur Bestimmung von A und F_A'/k .

Aus (IV) und (XV) erhält man für die Abhängigkeit der Wellenzahlenwerte der OH-Valenzschwingungen des Hydratwassers von den Eigenschaften des Kations und des Anions:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \sin^2 \alpha) \cdot 1,86 \cdot 10^5}{(r_{OH} + 0,09(2 - e^{-0,25(r-0,15)^2}) \frac{Z_{KI} \cdot e_o^2 \cdot \cos \beta}{R^2 \cdot k} + 0,026 - 0,344)^3}}$$

(XVI)

Abb. 5 zeigt die nach Gleichung (XV) berechneten Kraftkonstanten in Abhängigkeit von den gemessenen Frequenzen. In Abb. 5 sind auch die Punkte für Be^{++} und Al^{+++} , sowie für einige Ionen der Übergangselemente eingetragen.

In Abb. 6 sind die gemessenen Frequenzen der OH-Valenzschwingungsbanden gegen die nach Gleichung (XVI) berechneten Frequenzen aufgetragen.

Im nächsten Kapitel sollen diese Befunde ausführlich diskutiert werden.

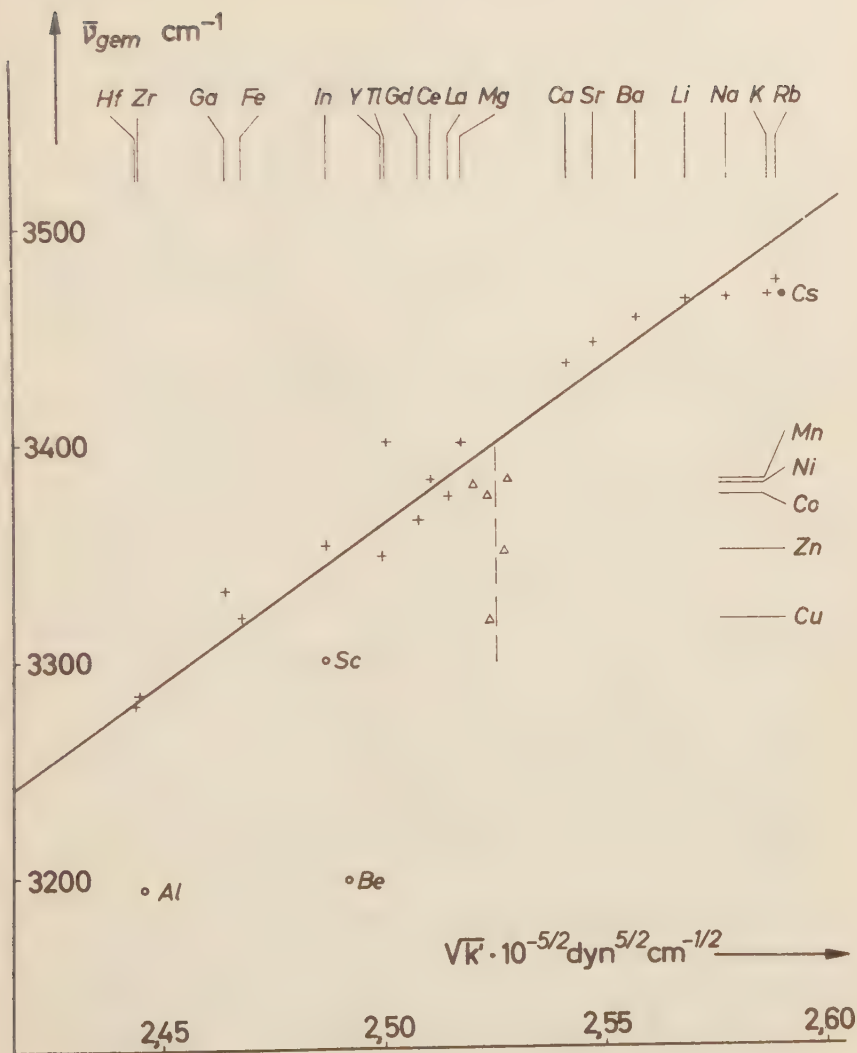


Abb. 5: $\bar{\nu}_{gem}$ in Abhängigkeit von der Kraftkonstanten des ersten Hydratwassermoleküls.

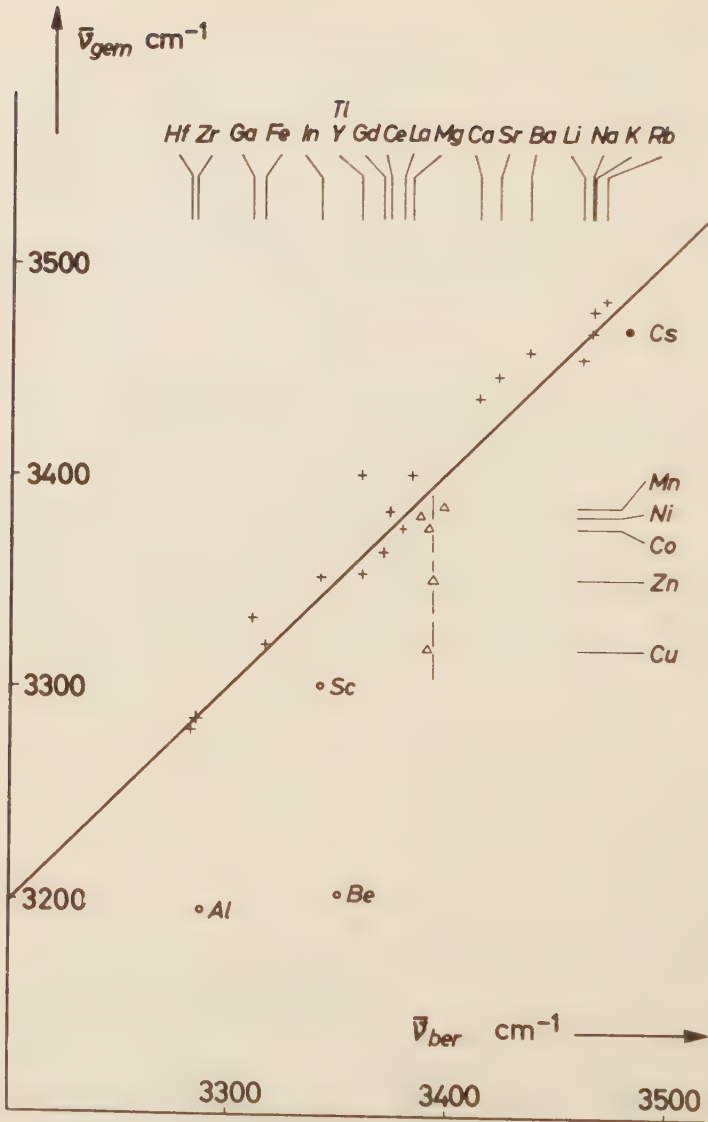


Abb. 6: $\bar{\nu}_{gem}$ in Abhängigkeit von $\bar{\nu}_{ber}$.

6. Folgerung aus dieser Gesetzmäßigkeit.

6.1.1. Folgerung im Hinblick auf die Zuordnung der Bande zwischen 3450 und 3195 cm^{-1} .

Da die Lage der OH-Bande zwischen 3450 und 3200 cm^{-1} vor allem vom Feld des Kations abhängig ist, wird die in 5.1. gemachte Hypothese - diese Bande ist der OH-Valenzschwingung des speziell ans Kation angelagerten Hydratwassers zuzuordnen - unmittelbar bestätigt.

6.1.2. Folgerung im Hinblick auf die Wechselwirkung dieses Wassers mit den Anionen.

Vom Anion wirkt auf das Proton des Wassermoleküls eine anziehende Kraft F_A , die sicher vom Anion abhängig ist. Da im vorliegenden Fall immer das gleiche Anion verwendet wurde, ist der Anioneneinfluß im wesentlichen konstant. Eine geringfügige Veränderung der Protonakzeptoreigenschaften entsteht vermutlich durch den Einfluß des angelagerten Kations (siehe hierzu auch 6.3.), denn sie werden durch diese Anlagerung geschwächt. Umgekehrt wird aber die Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff des H_2O und der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe durch die vom Kation verursachte Auslenkung des Wasserstoffs wieder etwas verstärkt. Diese beiden Einflüsse wirken einander entgegen und heben sich offenbar weitgehend auf.

Wie man aus $F_A' = 0,026 \text{ \AA}$ berechnet, beträgt die Verschiebung der Banden der OH-Valenzschwingung des Hydratwassers durch das Anion 225 cm^{-1} . Es ist interessant festzustellen, daß die Kationen mit den schwächsten Feldern (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) hiernach auch noch eine Verschiebung von etwa 50 cm^{-1} verursachen.

Bei Verwendung von anderen Anionen müßte sich daher der den Anioneneinfluß darstellende Summand F_A' ändern. Diese Behauptung ist in bester Übereinstimmung mit Ergebnissen, die ZUNDEL (35) bei der Untersuchung von Austau-

schern mit verschiedenen Anionen gefunden und entsprechend gedeutet hat. Vergleicht man z. B. verschiedene Na-Salze, so findet man einen Gang der OH-Valenzschwingungsbande nach kleineren Wellenzahlen in der Reihenfolge Na-Salz der Sulfonsäure, Na-Salz der Selenonsäure, Na-Salz der Thio-phosphonsäure, Na-Salz der Selenin- und Na-Salz der Phosphin-säure. Dieser Gang kann, da ja das Kation, an das sich das Wasser anlagert, immer den gleichen Einfluß besitzen muß, nur durch die verschieden starke Wechselwirkung des Wassermoleküls mit dem Anion herrühren. Daraus sieht man, daß F_A' umso größer wird, je größer die Protonakzeptoreigenschaften der Anionen sind.

6.2. Zusätzliche Wechselwirkung durch Besonderheiten der elektronischen Struktur einiger Kationen.

Bei allen bisher gemachten Überlegungen wurde davon ausgegangen, daß es sich im wesentlichen um rein elektrostatische Wechselwirkung, d. h. Anlagerungskomplexe handelt. Oben wurde jedoch bereits erwähnt, daß im Falle einer Durchdringung der Elektronenwolken von Ion und Wassermolekül zusätzlich Wechselwirkungskräfte auftreten. Diese beobachtet man in der Tat bei Be^{++} , Al^{+++} , weniger deutlich bei Sc^{+++} , sowie insbesondere bei den Übergangselementen. Bei den Übergangselementen erklärt sich ein Großteil der Abweichungen ihres Hydratationsverhaltens bereits durch die Betrachtung ihrer elektronischen Struktur.

6.2.1. Ionen der Übergangselemente Mn, Co, Ni, Cu, Zn; Fe (III).

Betrachtet man die Abb. 5 und 6, so bemerkt man, daß die Bandenlagen der OH-Valenzschwingung des Wassers am Kation bei den Übergangsmetallionen von der Gesetzmäßigkeit abweichen. Sie liegen auf einer Geraden parallel zur Ord-

nate.

Worauf ist dieser stärkere Einfluß der Ionen der Übergangselemente auf das angelagerte Hydratwasser zurückzuführen?

Wie allgemein bekannt, besitzen die Übergangselemente die Eigenschaft, Komplexsalze zu bilden. Von Bedeutung sind dabei die bei den Übergangselementen nicht voll besetzten 3d-Niveaus (4), (9), (36) und (37). Die von mir untersuchten Übergangselemente besitzen dabei die in Tabelle 7 angegebene Elektronenkonfiguration. Bei der Bildung eines

Tabelle 7: d-Elektronen und d-Lücken der drittäußersten Schale bei den Übergangselementen.

Ion	d-Elektronen	d-Lücken	$\bar{\nu}$
Mn ⁺⁺	5	5	3384 cm ⁻¹
Co ⁺⁺	7	3	3374 cm ⁻¹
Ni ⁺⁺	8	2	3380 cm ⁻¹
Cu ⁺⁺	9	1	3319 cm ⁻¹
Zn ⁺⁺	10	0	3350 cm ⁻¹
Fe ⁺⁺⁺	5	5	3320 cm ⁻¹

koordinativ gebundenen Komplexes rücken nun die nach der HUNDSchen Regel zuerst auf alle fünf d-Bahnen verteilten Elektronen paarweise zusammen, so daß, ausgenommen Cu⁺⁺ und Zn⁺⁺, eine

oder einige d-Bahnen frei werden, die durch die Elektronenpaare der koordinativ angelagerten Ionen oder Moleküle aufgefüllt werden können. Wesentlich ist außerdem, daß zur Komplexbildung weiterhin die 4s- und 4p-Orbitale herangezogen werden: Es entstehen Hybridvalenzorbitale. Auf diese Weise wird es möglich, daß sich quadratische, tetraedrische oder oktaedrische Komplexe aufbauen.

Die oben erwähnte Verschiebung der Hydratwasserbanden nach kleinen Frequenzen rührt nun offenbar daher, daß die elektrostatische Anlagerung mehr und mehr in eine koordinative Anlagerung übergeht. Dazu sind aus der Literatur zahlreiche Beispiele bekannt; einige seien nun angeführt:

EMELEUS und ANDERSON (38) geben auf Seite 177 an, daß für die hier untersuchten Übergangsmetalle Aquokationen existieren, in denen das Wasser offensichtlich durch die

gleiche Art von Kovalenz gebunden ist, wie sie im Cobaltammin vorliegen.

EIGEN und TAMM (39), sowie EIGEN (40) fanden bei Untersuchungen der Geschwindigkeitskonstanten der Wasseranlagerung, daß die Geschwindigkeitskonstante bei den Übergangselementen kleiner ist als bei den zweiwertigen Elementen der Hauptgruppen des Periodensystems.

Darüber, wie man sich diese Bindung vorzustellen hat, schreibt WOLKENSTEIN (28) auf Seite 252:

"Die Natur der Bindungen in den Komplexverbindungen, die in der Koordinationssphäre gesättigte Moleküle enthalten, erfordert eine spezielle Untersuchung. Man könnte annehmen, daß es sich hier um eine zwischenmolekulare Ion-Dipol-Bindung handelt: Das positiv geladene Metallion zieht das negative Ende des polaren Moleküls NH_3 oder H_2O an. Jedoch trägt die Koordinationsbindung in diesen Verbindungen den Charakter einer stabilen Bindung, ähnlich einer kovalenten Bindung. Offenbar treffen wir hier mit einer koordinativen Donator-Akzeptor-Bindung zusammen".

Darüber, wie sich dieser Übergang von der elektrostatischen zur kovalenten Bindung im Experiment bemerkbar machen muß, schreiben EMELEUS und ANDERSON (38) auf Seite 153:

"Man kann erwarten, daß der Übergang von der einen Bindungsart zu der anderen in der chemischen Beständigkeit, dem optischen Verhalten, den inneratomaren Abständen zum Ausdruck kommt".

Nach den oben erwähnten d-Lücken (Tabelle 7) hatte man nun zu erwarten, daß gerade beim Co^{++} besonders starke oktaedrische Komplexe (d^2sp^3 -Hybridisierung), beim Cu^{++} noch sehr starke quadratische (dsp^2 -Hybridisierung) und beim Zn^{++} nur noch schwächere Tetraeder- bzw. Oktaederkomplexe (sp^3 -bzw. sp^3d^2 -Hybridisierung der Elektronen der 4. Schale) vorliegen. Die Lage der entsprechenden OH-Valenzschwingungsbanden des Hydratwassers ist jedoch so, daß bei Cu^{++} die stärkste, bei Zn^{++} noch eine starke, bei Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} nur noch eine schwächere Wirkung auf das Wasser ausgeübt wird. Daraus muß man schließen, daß im hier vorliegenden Fall bei Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} eine etwas andere Art

der Hybridisierung vorliegt.

Nach PAULING (9) Seite 156 ist es möglich, daß der 4s-Orbital und drei 4p-Orbitale vier sp^3 -Bindungen ergeben können, die auf sechs Grenzlagen zu verteilen sind und somit ein schwach gebundener Oktaederkomplex entsteht. Die inneren 3d-Niveaus werden dabei zur Komplexbildung nicht herangezogen. Weiter ist es nach PAULING (9) möglich, daß mit dem 4s-Orbital, den drei 4p- und zwei 4d-Orbitalen ebenfalls sechs oktaedrische Valenzorbitale entstehen können, die zu schwach gebundenen Komplexen führen. Es ist nun anzunehmen, daß bei sehr schwacher Hydratisierung bei Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} derartige schwach gebundene Komplexe entstehen, die aber noch merklich mehr kovalenten Bindungscharakter besitzen als die Bindungen der Hydratwassermoleküle bei den ebenfalls zweiwertigen Erdalkalimetallen. Ein weiterer Beweis, daß bei schwacher Hydratisierung bei Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} keine kräftigen Komplexe unter Heranziehung der 3d-Niveaus gebildet werden, ist die Tatsache, daß die Folien bei diesen Feuchtigkeiten farblos sind.

Für Cu^{++} fanden EIGEN und TAMM (39) eine planare Anordnung des Aquokomplexes vor; die vier in der Ebene liegenden H_2O -Moleküle sind dabei sehr fest gebunden, während die beiden oberhalb und unterhalb dieser Ebene angeordneten axialen Liganden besonders leicht austauschbar sind. Darauf wird Seite 71 noch eingegangen. Dieselbe Anordnung gibt auch ORGEL (36) an; er schreibt auf Seite 81:

"This is undoubtedly connected with the Jahn-Teller-effect, that is with the tendency of the Cu^{++} ion to form four strong bonds in an plane and then two much weaker ones, to complete a distorted octahedron".

Die hier gemessene, im Vergleich zu Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} bei wesentlich niedrigerer Frequenz gelegene OH-Valenzschwingungsbande ist daher sicher auf eine derartige starke Bindung des ersten Hydratwassers an das Cu^{++} -Ion zurückzuführen.

Die OH-Valenzschwingungsbande beim Zn^{++} -Ion liegt zwischen denen bei Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} und der des Cu^{++} . Aus dieser Bandenlage ist zu schließen, daß auch beim Zn^{++} eine etwas stärkere Komplexbildung vorliegt als bei Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} .

Da beim Zn^{++} -Ion die 3d-Niveaus bereits aufgefüllt sind, kommen für die Komplexbildung nur die Niveaus der vierten Schale in Frage. Damit kann also kein quadratischer ebener Komplex wie bei Cu^{++} gebildet werden, sondern es bleiben nur noch folgende zwei Möglichkeiten:

Entweder bildet sich ein Oktaederkomplex entsprechend den Mn^{++} -, Co^{++} - und Ni^{++} -Ionen, oder es bildet sich ein Tetraeder mit vier gleichartigen sp^3 -Valenzorbitalen. Infolge der im Vergleich zu Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} etwas niedrigeren Bandenlage der OH-Valenzschwingung ist eine tetraedrische Ligandenanordnung anzunehmen. Dafür sprechen auch die Ergebnisse von ORGEL (36); er schreibt für den Fall schwacher Hydratisierung bei Zn^{++} auf Seite 83:

"The Zn^{++} -ion more than any other of the group is stable in tetrahedral environments."

Damit kommt man also zu dem wichtigen Ergebnis, daß bei der hier vorliegenden schwachen Hydratisierung nur beim Cu^{++} -Ion eines der 3d-Niveaus beansprucht wird, während bei den übrigen untersuchten Übergangsmetallen die Komplexbildung ausschließlich mit den Niveaus der vierten Schale erfolgt. Hierbei wird offenbar, wenn alle 3d-Niveaus besetzt sind, d. h. beim Zn^{++} , ein Tetraeder gebildet, dessen Bindungen kräftiger sind als diejenigen der Oktaeder beim Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} .

6.2.2. Die Ionen Be^{++} , Al^{+++} und Sc^{+++} .

Nach EMELEUS und ANDERSON (38) Seite 177 ist es möglich, daß die Ionen Al^{+++} und Be^{++} Aquokationen bilden können. Weiter schreiben diese Autoren auf Seite 153:

"Auf der Grundlage der FAJANSschen Theorie kann man annehmen, daß im Grenzfall ein Koordinationskomplex durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten wird. Wenn die polarisierende Wirkung des zentralen Kations zunimmt, kann ein Zustand erreicht werden, bei dem die wechselseitige Verzerrung so groß ist, daß die elektrostatische in eine Valenzbindung übergeht."

Da nun nach FAJANS die deformierende Wirkung eines Ions am größten ist, wenn dieses klein und von hoher Ladung ist, muß man schließen, daß bei Be^{++} , Al^{+++} und Sc^{+++} das erste Hydratwasser durch eine schon verhältnismäßig stark kovalente Bindung angelagert ist. Daraus folgt aber, daß die Wassermoleküle vom Be^{++} , Al^{+++} bzw. Sc^{+++} -Ion stärker beeinflusst werden, ihre Frequenzen also nach kleineren Frequenzen verschoben werden müssen, als bei rein elektrostatischer Anlagerung zu erwarten wäre. Dies beobachtet man auch.

6.2.3.1. Das Tl^{+++} -Ion.

Interessante Abweichungen der experimentellen Befunde von denjenigen bei den anderen Ionen findet man bei der Tl^{+++} -Form, nämlich:

- 1) Wie bei allen anderen dreiwertigen Kationen findet man bei der Tl^{+++} -Form bei größeren Feuchtigkeiten zwei OH-Valenzschwingungen; nach kräftiger Trocknung bleibt eine OH-Valenzschwingungsbande bei 3200 cm^{-1} übrig (siehe Abb. 32). Im Vergleich zu allen anderen dreiwertigen Ionen bleibt bei der Tl^{+++} -Form nach starker Trocknung jedoch **k e i n e** H_2O -Deformationsschwingung bei 1630 cm^{-1} mehr übrig (Abb. 32).
- 2) Mit zunehmender Trocknung erscheinen im Gegensatz zu den Spektren der übrigen Kationen bisweilen Banden bei 1350 cm^{-1} und 907 cm^{-1} , die nach ZUNDEL, NOLLER und SCHWAB (41) darauf hinweisen, daß sich Protonen an den $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen anlagern. Jedoch wird die für die Verkettung zweier $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen durch zwei Protonen von ZUNDEL

(42) gefundene Bande bei ca. 2450 cm^{-1} nicht beobachtet.

- 3) Die Intensitäten der Bande bei 3200 cm^{-1} , sowie die der Banden bei 1350 cm^{-1} und 907 cm^{-1} sind von der Art abhängig, wie die Tl^{+++} -Ionen in die Folie eingetauscht wurden. Die Banden bei 1350 cm^{-1} und 907 cm^{-1} sind nach ZUNDEL, NOLLER und SCHWAB (41) für die durch das Herantreten der Protonen an die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe verursachte Umordnung dieser Gruppe - es entstehen eine S-O-Einfachbindung und zwei S=O-Doppelbindungen - verantwortlich.

Da auch die Befunde 1) und 2) davon abhängig sind, wie das Tl^{+++} - Ion in die Folie eingetauscht wurde, untersuchte ich die Spektren von Folien, in die die Tl^{+++} -Ionen auf verschiedene Weise eingetauscht wurden. In folgendem seien daher die verschiedenen Eintauschmethoden geschildert und die gemessenen Spektren im Hinblick auf die Befunde 1) und 2) diskutiert.

- a) Die Probe wurde durch Verdrängung des Protons der Polystyrolsulfonsäure mit $0,1\text{ n TlCl}_3$ -Lösung hergestellt.

Das Spektrum dieser Probe zeigte eine relativ kräftige Bande einer OH-Valenzschwingung bei 3200 cm^{-1} . Zusätzlich tritt aber eine sehr schwache, mit abnehmender Feuchtigkeit abnehmende Kontinuumsabsorption auf, was ein Hinweis auf die Anwesenheit von hydratisierten Protonen ist. Die Intensität der Banden bei 1350 cm^{-1} und 907 cm^{-1} nimmt mit zunehmender Trocknung der Probe zu, was nach obigem ein Hinweis darauf ist, daß die Protonen an der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe festgelegt werden.

- b) Die Probe wurde durch Verdrängung des Protons der Polystyrolsulfonsäure mit 2 n TlCl_3 -Lösung hergestellt.

Diese Probe zeigte dasselbe Verhalten wie die nach Methode a) hergestellte Probe, jedoch sind die bei der Trocknung entstehenden Banden bei 3200 cm^{-1} , sowie insbesondere auch die Banden bei 1350 cm^{-1} und 907 cm^{-1}

nicht ganz so intensiv.

- c) Die Probe wurde durch Verdrängung der Na^+ -Ionen einer Na-Form der Polystyrolsulfonsäure mit 0,1 n TlCl_3 -Lösung hergestellt.

Diese Probe verhält sich im wesentlichen wie Probe a).

- d) Die Probe wurde durch Verdrängung der Li^+ -Ionen einer Li-Form der Polystyrolsulfonsäure mit 0,1 n TlCl_3 -Lösung hergestellt.

Das Spektrum dieser Probe zeigt eine besonders kräftige Bande bei 3200 cm^{-1} , außerdem zeigt sie sehr deutlich, daß die H_2O -Scherenschwingung quantitativ verschwunden ist. Im Gegensatz zu allen anderen Proben treten hier keine Banden bei 1350 und 907 cm^{-1} auf.

Zunächst gibt es natürlich die Möglichkeit, daß die Tl^{+++} -Ionen sich nicht vollständig gegen die Protonen der Polystyrolsulfonsäure eingetauscht haben, somit also einige Protonen in der Folie zurückgeblieben sind. Aus c) und d) folgt, daß dies nicht die Ursache sein kann.

Infolge der großen Hydrolysenkonstanten des Tl^{+++} ($p_K = 1,1$; siehe auch Tabelle 1, Seite 4) hydrolysiert das TlCl_3 stark, so daß man vermuten kann, daß TlOH^{++} bzw. $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$ und mehr oder weniger viele Hydrolyse-Protonen in die Folie eingetauscht werden. Die OH-Valenzschwingungsbande bei 3200 cm^{-1} , zu welcher keine Scherenschwingung mehr zu finden ist, kann man der OH^- -Gruppe zuordnen (siehe Abb. 32). Diese Protonen könnten dann, sofern $\text{Tl}^{+++}\text{OH}^-$ -Komplexionen in der Folie vorliegen - anstatt zwei $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen miteinander zu verknüpfen - eine Brücke zu deren OH^- -Ionen bilden; somit tritt, obwohl in der Folie Protonen vorhanden sind, keine Bande bei 2450 cm^{-1} auf.

Da die Elektronenhülle des Tl^{+++} bereits sehr groß ist, könnte man sich gut vorstellen, daß die angelagerten

Hydratwassermoleküle durch einen zum polaren Bindungsanteil hinzukommenden homöopolaren Bindungsanteil so stark gebunden werden, daß die OH-Valenzschwingungsbande nach einer Wellenzahl von 3200 cm^{-1} verschoben wird. Man hätte es dann also mit einem dem Cs^+ -Ion (siehe 4.2.) ähnlichen Effekt zu tun. Eine derartige Hydratation des Tl-Ions wird aber sofort durch die Tatsache widerlegt, daß bei scharfer Trocknung keine H_2O -Deformationsschwingung mehr vorhanden ist, obwohl man noch eine Bande einer OH-Valenzschwingung findet.

Die einzige mit all diesen merkwürdigen Befunden verträgliche Erklärung ist daher, daß eine mehr oder weniger große Anzahl von TlOH^{++} - und $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$ -Komplexionen und einige Hydrolyseprotonen eingetauscht *) werden. Diese Erklärung wird weiter durch die Tatsache bekräftigt, daß sich die Folien - bewahrt man sie längere Zeit auf - trüben. Diese Trübung rührt offenbar daher, daß sich mit der Zeit das TlOH^{++} bzw. $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$ in $\text{Tl}(\text{OH})_3$ und Tl^{+++} verwandelt. Man hat also nach längerer Wartezeit Tl^{+++} und auskristallisiertes $\text{Tl}(\text{OH})_3$ in der Folie vorliegen.

6.2.3.2. Das TiO^{++} -Ion.

Bei der Ti-Form ist im Vergleich zu den anderen Formen eine kräftige Bande bei ca. 800 cm^{-1} zu beobachten. Diese Bande sieht man deutlich in den Abbildungen 50 und 51, Seite 110.

BARRACLOUGH, LEWIS und NYHOLM (43) finden bei Titanylkomplexen kräftige Banden zwischen 900 und 800 cm^{-1} und ordnen sie einer $\text{Ti}=\text{O}$ -Doppelbindung zu.

*) Ein ähnlicher Sachverhalt - wenn auch sehr viel weniger ausgeprägt wie bei den Spektren der Tl-Form -, ist auch den Spektren der Pb-Form zu entnehmen (Abb. 37). Diese Ähnlichkeit zwischen Tl und Pb ist in bester Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten beider Elemente (WIBERG (4), Seite 401).

Es ist anzunehmen, daß beim Ansetzen der TiCl_4 -Lösung, die zum Einbau des Ti^{++++} in die Folie verwendet wurde, bereits in der Lösung TiO^{++} -Ionen vorhanden waren. Somit wurden in die Folie keine Ti^{++++} -, sondern TiO^{++} -Ionen eingebaut.

Es wäre denkbar, daß statt Zr^{++++} und Hf^{++++} auch ZrO^{++} bzw. HfO^{++} in die Folien eingebaut sein könnte. Doch müßte man dann im Falle des ZrO^{++} in dem noch zugänglichen Spektralbereich eine entsprechende Bande einer Zr=O -Valenzschwingung bei etwa 750 cm^{-1} finden. Da dies nicht der Fall ist, war das Bedenken, daß kein Zr^{++++} eingebaut sein könnte, unbegründet. Ein weiterer Beweis für den Eintausch von Zr^{++++} und Hf^{++++} sind die Lagen der OH-Valenzschwingungsbande des Hydratwassers (siehe Abb. 33), sowie die Aufspaltung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe (siehe 7., sowie Abb. 50 und 51). Entsprechende Verhältnisse bei der OH-Valenzschwingung bzw. der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe wie bei der Zr^{++++} liegen auch beim Hf^{++++} vor, so daß der Einbau von Hf^{++++} damit ebenfalls sicher ist.

6.3. Schwache OH-Banden bei ca. 3600 und ca. 3200 cm^{-1} .

Die bei den Alkali- und Erdalkaliformen (außer Be^{++}) auftretenden schwachen OH-Banden bei 3600 und 3200 cm^{-1} (siehe 4.3.2.) sind bei den Y-, La-, Ce-, Gd- und Mn-Formen deutlich, bei den anderen Formen jedoch nicht zu finden.

Welchen OH-Valenzschwingungen sind nun Banden dieser Lagen zuzuordnen?

Die Bande bei 3600 cm^{-1} liegt nahe den Valenzschwingungen des freien Wassers, die nach HERZBERG (30), Seite 160 bei 3652 cm^{-1} (symmetrisch) bzw. 3756 cm^{-1} (antisymmetrisch) liegen. Man muß daher folgern, daß die Bande bei 3600 cm^{-1} zu einer sehr wenig gestörten OH-Valenzschwingung gehört.

Die Bande bei 3200 cm^{-1} liegt bei einer Wellenzahl, bei der die OH-Valenzschwingung einer Wasserstoffbrücke

zu suchen ist.

Die Intensitäten dieser beiden Banden sind bei kleinen Feuchtigkeiten immer relativ zueinander gleich und zwar einerseits, wenn man bei bestimmter Feuchtigkeit verschiedene Ionen betrachtet (siehe z. B. Abb. 24), andererseits, wenn man bei demselben Ion die Feuchtigkeit verändert. Letzteres wurde durch Zerlegen der Banden im Falle des Na^+ , Rb^+ und Cs^+ genau geprüft. Aus diesem gemeinsamen Intensitäts-gang dieser beiden Banden folgt, daß sie zu ein und dem-selben Wassermolekül gehören.

Wie kann ein derartiges Hydratwassermolekül angelagert werden?

Ein derartiges Wassermolekül ist - wie nun diskutiert wird - nach Abb. 7 an die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe angelagert. Die zur OH-Valenz II gehörige Valenzschwin-gung ist einer Bande bei 3600 cm^{-1} , die durch die Wasserstoffbrücke zur $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe beeinflusste OH-Valenz I einer OH-Valenzschwingung um 3200 cm^{-1} zuzuordnen. Diese zu-sammengehörigen Banden treten nun von Ion zu Ion mit verschiedener Intensität auf; bei verschiedenen Ionen sind sie gar nicht vorhan-den. Um dieses Verhalten zu ver-stehen, ist es notwendig, die Wil-kung des Kations auf die $-\text{SO}_3^-$ -Grup-pe genauer zu betrachten.

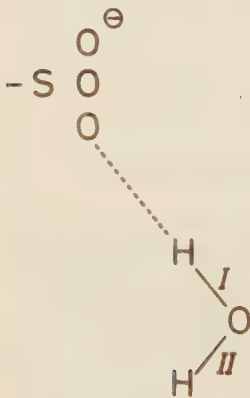


Abb. 7: Anlagerung ei-nes Wassermole-küls an die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe.

der drei Sauerstoffatome der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe anlagert. Daraus muß man folgern, daß die Elektronen der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe etwas zu diesem Sauerstoff abgezogen werden, d. h. die Protonak-zeptoreigenschaften der unbesetzten Sauerstoffe der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe werden verkleinert. Dies wird aber umsomehr der Fall

In 7. wird bewiesen, daß sich das Metallion an ein bestimmtes

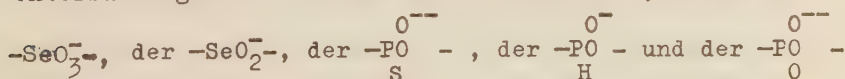
sein, je stärker die Feldwirkung des Kations ist, je kleiner also sein Radius und je höher seine Wertigkeit sind. Sind nun die Protonakzeptoreigenschaften der freien Sauerstoffe der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe verhältnismäßig groß, so ist die Bildung einer Brücke vom Wassermolekül zur $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe leichter möglich, als wenn die Protonakzeptoreigenschaften durch ein "starkes Kation" stark geschwächt sind. Unter diesem Gesichtspunkt hat man zu erwarten, daß die Intensität der Banden bei 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} umso intensiver ist, je schwächer die Feldwirkung des Kations auf die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe ist.

Man findet Banden bei 3600 und 3200 cm^{-1} bei den Alkali- und Erdalkalimetallionen, sowie bei den dreiwertigen Ionen mit großem Radius und beim Mn^{++} , das von den Übergangselementen das schwächste Feld besitzt. Sie nehmen in ihrer Intensität innerhalb der Gruppe der Alkali- bzw. Erdalkalimetallionen von oben nach unten zu, d. h. man findet in der Tat den oben diskutierten Intensitätsgang mit der Feldwirkung.

Bei diesen Beobachtungen handelt es sich um eine direkte Folge der oben erwähnten Veränderungen der Protonakzeptoreigenschaften des Anions durch das angelagerte Kation.

Nach 8.3. wird mit zunehmender Feuchtigkeit die Bindung des Kations an das Anion gelockert, die Protonakzeptoreigenschaften der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen nehmen also zu. Man wird also bei großen Feuchtigkeiten auch bei Ionen mit starker Feldwirkung Banden bei 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} finden. Aus den Spektren sind diese Banden bei großen Feuchtigkeiten zwar nicht unmittelbar zu erkennen, deutlich jedoch werden sie sichtbar, wenn man den Bandenkomplex zerlegt (siehe Abb. 10, Sc-Form bei 80% Luftfeuchtigkeit).

Genau die gleichen Banden fand ZUNDEL (35) bei neueren Untersuchungen der Na-Salze anderer Anionen, nämlich der



Gruppen. Diese Gruppen haben verschieden starke Protonakzeptoreigenschaften. ZUNDEL fand umso intensivere Banden bei 3600 und 3200 cm^{-1} , je größer die Protonakzeptoreigenschaften waren.

7. Die Wechselwirkung zwischen den Kationen und der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe; Analogie zum linearen STARK-Effekt.

In (17), (18) und insbesondere in (2) Seite 46 wurde darauf hingewiesen, daß sich - bei gleicher Feuchtigkeit an den Proben - die Sulfongruppenbanden in Abhängigkeit von der Wertigkeit des Kations verschieben. Außerdem wurde dort bereits festgestellt, daß die Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in zwei Banden aufspaltet. Um diese Bandenverschiebung und -aufspaltung zu deuten, untersuchte ich alle in Tabelle 1 aufgeführten hydratisierten Ionen im $-\text{SO}_3^-$ -Gruppenbereich bei starker Trocknung, bei 7% Feuchtigkeit, sowie einige Proben auch bei vielen verschiedenen Feuchtigkeiten. Die Abbildungen 38 - 56 , Seite 104- 113 zeigen den Sulfongruppenbereich bei den verschiedensten Ionen. Der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppenbereich der Alkali- und Erdalkaliformen, sowie derjenige der Pb-Form sind hier nicht aufgeführt, doch unterscheiden sich die Banden der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe bei den Formen dieser Kationen nicht wesentlich von denen der übrigen. Die den Spektren der Abb. 38 - 56 entnommenen Werte für die Lagen der Sulfongruppenbanden sind in Tabelle 6 eingetragen.

Abb. 39, Seite 104 zeigt die Na-, Mg- und Al-Form, jeweils bei kräftiger Trocknung der Probe. Die antisymmetrische Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe spaltet mit zunehmender Feldwirkung des Kations zunehmend auf. Weiter entnimmt man dieser Abbildung, daß sich die beiden durch die Aufspaltung entstehenden Banden mit zunehmender Feldwirkung zunehmend auseinanderschieben, d. h. eine Bande verschiebt sich nach höheren, eine nach niedrigeren Frequenzen. Dies ist bei sämtlichen Ionen durch Vergleich der Abbildungen bei kräftiger Trocknung mit denjenigen bei 7% Luftfeuchtigkeit zu sehen.

Abb. 38 Seite 104 zeigt, daß bei gleichem Kation die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe mit zunehmender T r o c k n u n g zunehmend aufspaltet und daß sich die höherfrequente Bande mit zu-

nehmender Trocknung nach größeren Wellenzahlen, die niederfrequente nach kleineren Wellenzahlen verschiebt. Diese Aufspaltung der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit ist außerdem in den Abb. 40, 42 und 43, Seite 105 und 106 für die Ionen Sc^{+++} , Al^{+++} und La^{+++} dargestellt.

Nun soll versucht werden, die Verhältnisse an der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe zu klären.

Man entnimmt den Spektren bzw. der Tabelle 6 sofort folgende Befunde für die einzelnen Banden:

- 1) Die Banden zwischen 1290 und 1200 cm^{-1} und zwischen 1130 cm^{-1} und 1190 cm^{-1} ; diese Banden entstehen durch die Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe.
 - a) Die Bande mit einer Wellenzahl über 1200 cm^{-1} :
Vergleicht man die kräftig getrockneten Proben, so sieht man, daß sich diese Bande nach umso größerer Wellenzahl verschiebt, je stärker die **F e l d - w i r k u n g** des **K a t i o n s** ist. Bei gleichem Kation verschiebt sich diese Bande mit abnehmender **F e u c h t i g k e i t** nach größerer Frequenz.
 - b) Die Bande zwischen 1190 und 1130 cm^{-1} :
Vergleicht man die kräftige getrocknete Probe, so sieht man, daß sich diese Bande von Ion zu Ion nach niedrigen Frequenzen verschiebt, und zwar umso mehr, je größer das **F e l d** des **K a t i o n s** ist. Bei gleichen Kationen und verschiedenen **F e u c h t i g k e i t e n** verschiebt sich diese Bande mit abnehmender Feuchtigkeit nach kleinen Wellenzahlen.
- 2) Die Bande der symmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe bei 1040 cm^{-1} .
 - a) Bei kräftiger Trocknung der Probe ändert diese Bande ihre Lage in Abhängigkeit von den einzelnen Ionen nur

wenig. Deutliche Abweichungen von der Tendenz, mit abnehmendem Ionenfeld innerhalb der einzelnen Gruppen des Periodensystems abzunehmen, zeigen insbesondere Be^{++} und Al^{+++} , sowie auch Li^+ und Ga^{+++} . Diese Abweichungen sind beim Be^{++} und Al^{+++} im Hinblick auf die in 6.2.2. diskutierte Durchdringungskomplexbildung unmittelbar zu verstehen.

- b) Bei gleichem Ion und Variation der Feuchtigkeit ändert diese Bande ihre Lage ebenfalls nur wenig.

Was kann man nun aus diesen Befunden über die Verhältnisse an den $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen schließen?

Nach SIMON und KRIEGSMANN (44) ist durch Raman- und IR-Untersuchungen für die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe die Tetraederanordnung bewiesen. Damit besitzt die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe wie das NH_3 -Molekül C_{3v} -Symmetrie. Bei einem solchen Molekül hat man zwei Valenzschwingungen, nämlich eine totalsymmetrische und eine - wegen der dreizähligen Drehachse der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe - zweifach entartete antisymmetrische zu erwarten. Lagert man an eines der O-Atome der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe ein Kation an, so geht die C_{3v} -Symmetrie in die C_s -Symmetrie über, in der nur noch eine Symmetrieebene vorhanden ist. Durch diese Entartungsaufhebung - Entartung bedeutet ja gleich Wellenzahl verschiedener Schwingungen - wird nun die antisymmetrische Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in eine symmetrische und eine antisymmetrische Schwingung aufgespalten, die der Bande im Bereich $1290 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ bzw. derjenigen im Bereich von 1130 und 1190 cm^{-1} zuzuordnen sind.

Die durch die Wirkung des Kations auf die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe entstehende Aufhebung der Entartung beweist, daß sich das Kation an ein bestimmtes der drei Sauerstoffatome der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe anlagert *). Wäre das nämlich nicht der Fall,

*) Dies wurde früher in ähnlicher Weise, jedoch nicht so exakt gezeigt (18).

sondern würde sich das Kation z. B. so anlagern, daß die "Bindung" an die drei Sauerstoffatome der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe alle gleich stark wären, so würde die C_{3v} -Symmetrie erhalten bleiben, also die Entartung nicht aufgehoben werden *).

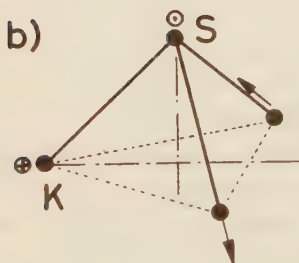
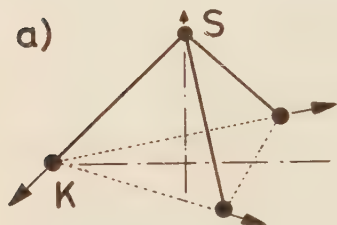


Abb. 8: a) Symmetrische und b) antisymmetrische Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe nach der Entartungsaufhebung.

Die durch die Aufhebung der Entartung der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe entstehenden zwei Banden haben vermutlich etwa die in Abb. 8 gezeigten Schwingungsbilder **). Das Sauerstoffatom, an dem das Kation angelagert ist, ist mit "K" bezeichnet.

Ein analoger Fall der Energieaufspaltung liegt in der Atomphysik beim linearen STARK-Effekt vor. Bei streng wasserstoffähnlichen Atomzuständen fallen die Terme gleicher Hauptquantenzahl, aber verschiedener Bahimpulsquantenzahl, zusammen, sind also entartet. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird diese Entartung aufgehoben, das Wasserstoffatom spaltet also in seine Komponenten auf. Für

*) Die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe ist bei der Polystyrolsulfonsäure am Harzskelett befestigt, so daß man exakt nur von einer Lokalsymmetrie sprechen kann. Es ist daher anzunehmen, daß die Entartung bereits schon durch den Molekülrest ein wenig aufgehoben ist; jedoch ist diese zusätzliche Aufspaltung sicher sehr gering.

**) Für zahlreiche Diskussionen zur Klärung der Schwingungsformen der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe nach Anlagerung eines Kations danke ich Herrn Dr. E. ZIEGLER vom Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr herzlich.

diese Energieaufspaltung durch ein elektrisches Feld beim linearen STARK-Effekt gibt FINKELNBURG (45) folgende von SCHWARZSCHILD und EPSTEIN theoretisch hergeleitete Formel an:

$$\Delta E = A \cdot F, \quad \text{wobei } A = \frac{3 \cdot h^2 \cdot n}{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot e} \quad (\text{XVII})$$

(ΔE = Energieaufspaltung, h = Plancksches Wirkungsquantum, n = Hauptquantenzahl, m = Elektronenmasse, e = Elementladung, F = elektrische Feldstärke).

Ganz allgemein gilt im Falle zweifacher Energieentartung nach (46) für die Energiewerte E_{k1} und E_{k2} (die zum Energiewert $E_k^{(0)}$ gehören) nach Aufhebung der Entartung durch eine Störung W :

$$E_{k1} = E_k^{(0)} + \frac{W_{11} + W_{22}}{2} + \sqrt{\frac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{11}|^2} \quad (\text{XVIII})$$

$$E_{k2} = E_k^{(0)} + \frac{W_{11} + W_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{11}|^2}$$

(wobei W_{ik} die Elemente der Störmatrix W sind).

Eine exakte Berechnung der Aufspaltung der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe nach der Gleichung (XVIII) ist ohne weiteres nicht möglich, da mein Wissens noch nicht einmal eine exakte Berechnung der Schwingungen der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe vorliegt. Man kann jedoch in Anlehnung an die Verhältnisse beim linearen STARK-Effekt (Gleichung XVII) versuchen, ob die Bandenaufspaltung in einem linearen Zusammenhang mit dem Ionenfeld steht. Hierbei tritt allerdings sofort die Schwierigkeit auf, daß man es bei den Ionenfeldern nicht mit homogenen, sondern mit COULOMBFeldern zu tun hat. Man hat also eine ortsabhängige Feldstärke an der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe. Eine Berechnung unter exakter Berücksichtigung dieser Verhältnisse setzt ebenfalls

eine Theorie der $-\text{SO}_3^-$ -Schwingungen voraus.

Im folgenden wurde daher angenommen, daß die Wirkung des Kationenfeldes auf die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe näherungsweise durch seine Wirkung am Orte eines Sauerstoffs der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe - nämlich des Sauerstoffatoms an dem sich das Kation aufhält - ersetzt werden kann *). Die Ergebnisse werden zeigen, daß diese Näherung fürs erste brauchbar ist und außerdem, daß insbesondere die Annahme einer linearen Feldabhängigkeit der Bandenaufspaltung richtig ist.

Nach der Quantenmechanik (RITZsches Kombinationsprinzip im Falle der Elektronenübergänge) kann man die Differenz zweier Energieübergänge, d. h. Schwingungen, wiederum als Energieübergang, d. h. Schwingung, betrachten. Man setzt also:

$$\bar{\nu} \sim \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{m}} \quad (\text{XIX})$$

Nach obiger Diskussion setzt man $\sqrt{k} = A \cdot F$, wobei F gegeben ist durch:

$$F = \frac{Z_{\text{KI}} \cdot e_o}{(r + r_o)^2} \quad (\text{XX})$$

(Z_{KI} = Wertigkeit des Kations; e_o = Elementarladung; r = Ionenradius; r_o = kovalenter Radius des Sauerstoffs bei Doppelbindung **)).

Die Bandenlage wird weiter durch die Masse des an die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen angelagerten Kations beeinflusst. Dies berücksichtigt man, indem man zu der schwingenden Masse in Gleichung (XIX) eine Zusatzmasse addiert, die der Ionenmasse

*) Die Fehler sind bei Ionen mit kleinem Radius am größten, da sich bei ihnen die Feldinhomogenität am stärksten bemerkbar macht (siehe Fußnote Seite 62).

**) WOLKENSTEIN (28) gibt auf Seite 150 hierfür $r_o = 0,55 \text{ \AA}$ an.

m_i proportional ist; ihre Kopplung an das Sauerstoffatom der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe ist dem Ionenfeld am Ort des Sauerstoffs proportional, der Proportionalitätsfaktor ist C' . Somit erhält man für die schwingende Masse nach Ankopplung des Ions:

$$m = m' + m_i \cdot C' \cdot F \quad (\text{XXI})$$

(wobei m' die schwingende Masse der isolierten $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe ist).

Aus den Gleichungen (XIX), (XX) und (XXI) ergibt sich nun für die Aufspaltung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in Abhängigkeit von Feld und Masse des angelagerten Kations:

$$\Delta\bar{V} = \frac{A' \cdot F}{\sqrt{m' + m_i \cdot C' \cdot F}} \quad (\text{XXII})$$

Da die schwingende Masse m' einer isolierten $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe nicht bekannt ist, zieht man sie in die Konstanten A' und C' und erhält somit neue Konstanten A und C :

$$\Delta\bar{V} = \frac{A \cdot F}{\sqrt{1 + m_i \cdot C \cdot F}} \quad (\text{XXIII})$$

Um Gleichung (XXIII) anwenden zu können, muß man nun die Konstanten A und C bestimmen. Man erhält, wenn man $(F/\Delta\bar{V})^2$ gegen $F \cdot m_i$ aufträgt, eine Gerade, und zwar ist der Achsenabschnitt auf der $(F/\Delta\bar{V})^2$ -Achse $1/A^2$, die Steigung der Geraden C/A^2 . Die auf diese Weise bestimmten Werte sind:

$$A = 21 \cdot 10^{-6} \text{ g}^{-1/2} \text{ cm}^{-1/2} \text{ sec}$$

$$C = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol g}^{-3/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec}$$

wobei e_0 in el.stat. Einheiten, $r + r_0$ in cm und m_i in g/mol eingesetzt werden.

Mit diesen Konstanten lautet Gleichung (XXIII):

$$\Delta\bar{V} = \frac{21 \cdot 10^{-6} \cdot F}{\sqrt{1 + 1,4 \cdot 10^{-9} \cdot m_i \cdot F}} \quad (\text{XXIV})$$

In Abb. 9 sind die gemessenen $\bar{v}_{\text{gem}}$ -Werte gegen die nach Gleichung (XXIV) berechneten $\bar{v}_{\text{ber}}$ -Werte aufgetragen. Trotz der zur Herleitung von Gleichung (XXIV) in Kauf genommenen groben Näherung *) und im Hinblick darauf, daß man mit den heutigen Hilfsmitteln die bisweilen sehr eng benachbarten Banden nicht exakt trennen kann - $\bar{v}_{\text{gem}}$ ist daher oft mit einem beträchtlichen Fehler behaftet -, genügen die Meßpunkte recht befriedigend der eingezeichneten Geraden. Daraus folgt, daß die Aufspaltung der Banden durch die Aufhebung der Entartung linear mit dem Kationenfeld erfolgt.

Gute Übereinstimmung zeigen die gemessenen Bandenlagen mit der wichtigen, ganz allgemeinen Aussage der Gleichungen (XVIII). Aus den Gleichungen (XVIII) sieht man, daß sich die Banden symmetrisch zu einem Wellenzahlenwert verschieben, der seinerseits mit zunehmender Störung nach größeren Wellenzahlen wandert. Dies muß sich im Spektrum derart äußern, daß sich mit zunehmendem Ionenfeld die Bande mit dem grösseren Wellenzahlenwert mehr nach größeren Frequenzen zu verschiebt als sich die niederwellenzahlige Bande nach kleinen Wellenzahlen zu verschiebt. Gerade dieses unsymmetrisches Auseinanderwandern zeigen nun auch die beiden Banden der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in Abhängigkeit vom Ionenfeld.

*) Die größten Abweichungen von der Geraden sind bei den Ionen mit kleinem Radius zu erwarten. Die Punkte dieser Ionen sind deshalb in Abb. 9 nur als Quadrate eingetragen. Die Punkte für Be^{++} und Al^{+++} sind in Abb. 9 nicht eingetragen, da bei diesen Ionen infolge der Durchdringungskomplexbildung mit dem Hydratwasser besondere Verhältnisse vorliegen (siehe 6.2.2.)^{††}. Ebenfalls weggelassen wurde Zn^{++} , da hier offenbar eine Wechselwirkung mit der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe vorliegt.

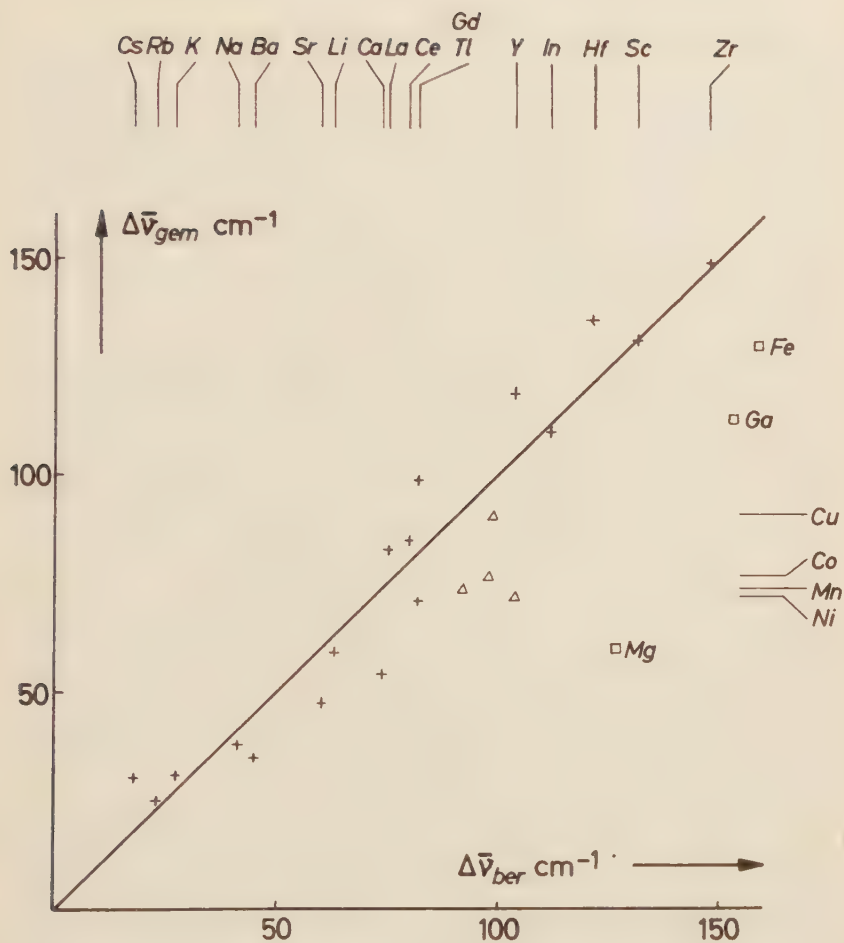


Abb. 9: Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in Abhängigkeit von den Kationen.

8. Die Befunde bei starker Hydratisierung.

8.1. Die experimentellen Ergebnisse.

Aus Abb. 15, Seite 82 entnimmt man, daß bei den hier aufgeführten Formen bei einer Feuchtigkeit von 7% an der Probe im OH-Valenzschwingungsbereich kräftigere Absorption auftritt als bei der zum Vergleich ebenfalls aufgeführten Na-Form. Die Abb. 20 - 37, Seite 86 - 103 zeigen den OH-Valenzschwingungsbereich der Spektren dieser Formen bei 7% Luftfeuchtigkeit an der Probe.

Die in 5. untersuchte OH-Valenzschwingungsbande des ersten Hydratwassers geht mit zunehmender Feuchtigkeit in einen sich aus mehreren Banden verschiedener OH-Valenzschwingungen zusammenstzenden Bandenkomplex zwischen 3700 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} über. Den Spektren ist weiter zu entnehmen, daß dieser Bandenkomplex im allgemeinen umso intensiver ist, je größer die Feldwirkung des Ions ist.

Außerdem beobachtet man bei manchen Formen - Be, Al, Ga, In, Zr, Hf, Fe - mit zunehmender Feuchtigkeit an der Probe zunehmend eine Bande bei $2500 - 2400\text{ cm}^{-1}$. Die mit dem Auftreten dieser Bande verknüpften Besonderheiten werden in 8.4. behandelt. Diese Bande ist in den Abbildungen 20, 21, 33 und 34 deutlich zu sehen.

Den Valenzschwingungsbereich der -SO_3^- -Gruppen bei 7% Feuchtigkeit an den Proben zeigen die Abbildungen 44 - 56. Durch Vergleich mit den jeweils rechts daneben gezeichneten Spektren der getrockneten Proben ist sofort zu erkennen, daß bei a l l e n K a t i o n e n im Falle stärkerer Hydratisierung die Entartung der antisymmetrischen Valenzschwingung weniger stark aufgehoben ist (siehe 7., Seite 55). In den Abbildungen 40, 42 und 43 zeige ich diese Aufspaltung für einige Kationen bei mehreren Feuchtigkeiten, in den Abbildungen 12 und 13 ist der Gang der Aufspaltung für Mg^{++} und Sc^{+++} in A b h ä n g i g k e i t v o n d e r F e u c h t i g k e i t aufgetragen.

8.2. Die zweite Hydrathülle.

Wie in 7.1. erwähnt, tritt mit zunehmender Hydratisierung ein Bandenkomplex zwischen 3500 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} auf, dessen Struktur von den Ioneneigenschaften abhängig zu sein scheint. Um die Entstehung dieses Bandenkomplexes näher zu untersuchen, führte ich folgenden Versuch durch:

Ich untersuchte die Sc- und La-Form bei 10 verschiedenen Feuchtigkeiten an der Probe und zwar von 92% Luftfeuchtigkeit bis zur starken Trocknung. Die Abb. 27 und 29 zeigen den OH-Valenzschwingungsbereich dieser Formen in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit bei H_2O -Hydratisierung. Der Übersicht halber wählte ich aus den 10 verschiedenen Feuchtigkeiten jeweils fünf so aus, daß die wichtigsten Veränderungen gut zu beobachten sind. Außerdem führte ich, um den Einfluß der störenden Polystyrolbanden bei 3050 cm^{-1} und 2925 cm^{-1} - Valenzschwingung der Wasserstoffatome am Benzolring bzw. asymmetrische Valenzschwingung der $-\text{CH}_2-$ Gruppe - auszuschalten, Messungen an D_2O -hydratisierten Proben durch. Diese Spektren zeigen die Abb. 28 und 30. Die Feuchtigkeiten an den Proben betrugen dabei einmal 100%, die übrigen Spektren wurden bei Trocknung bzw. starker Trocknung der Probe aufgenommen.

Diese Versuche bei verschiedenen Feuchtigkeiten an den Folien liefern nun folgende wesentliche experimentelle Befunde:

Zerlegt man diesen Bandenkomplex in seine Einzelbanden unter der Annahme, daß es sich bei den Banden näherungsweise um Glockenkurven *) handelt, so sieht man, daß sich der Komplex aus drei Banden zusammensetzt, die mit der Feuchtigkeit einen verschiedenen Intensitätsgang zeigen

*) Die Annahme, daß man die Banden durch Glockenkurven annähern kann, ist erlaubt, da unser Spektrometer ein hohes Auflösungsvermögen hat und daher der Einfluß der Spaltfunktion auf die Bandenform zu vernachlässigen ist.

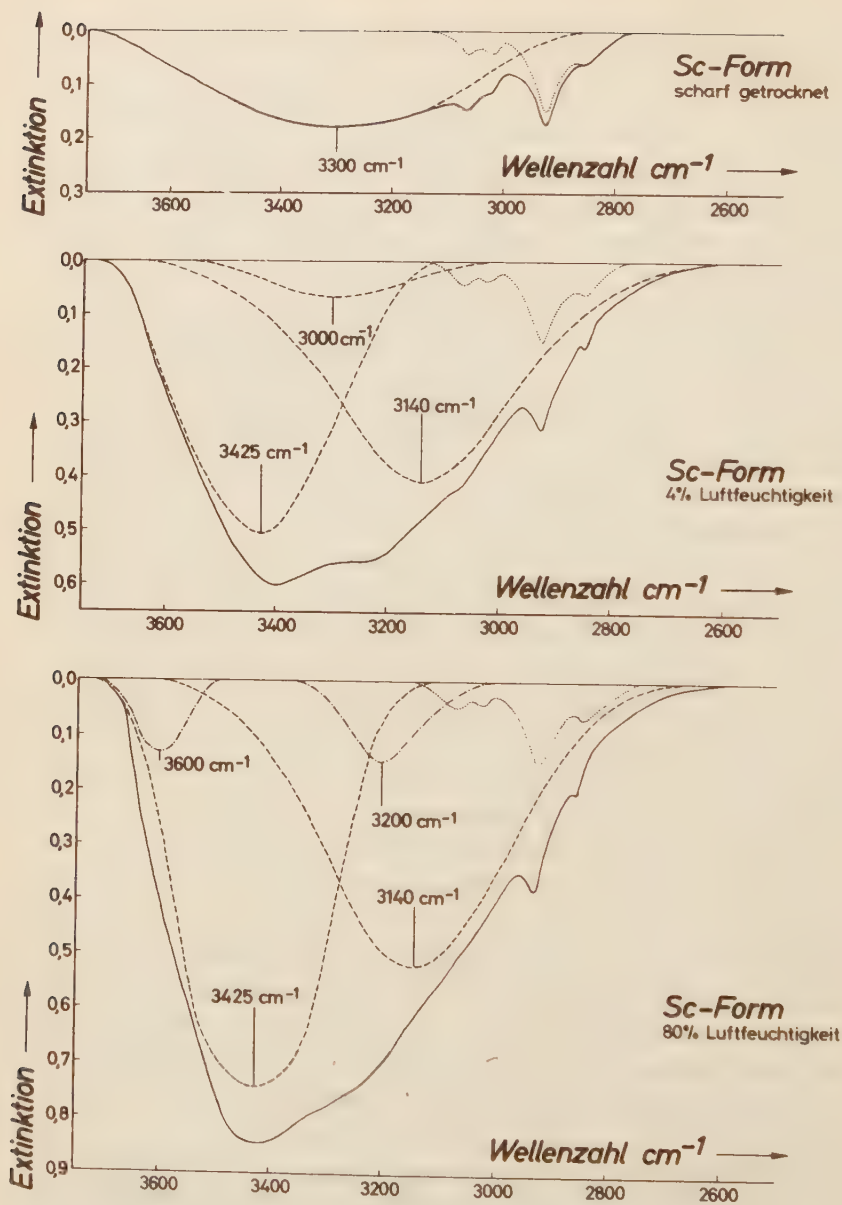


Abb. 10: Zerlegung des OH-Bandenkomplexes bei der Sc-Form.

(siehe Abb. 10).

- a) Die Absorption zwischen 3500 und 3400 cm^{-1} nimmt bei Sc^{+++} und La^{+++} mit zunehmender Trocknung ab und verschwindet bei starker Trocknung der Proben vollständig.
- b) Die Absorption um 3200 cm^{-1} nimmt mit zunehmender Trocknung der Probe ebenfalls ab und ist bei kräftiger Trocknung ebenfalls verschwunden, sieht man beim La^{+++} von der schwachen, zu einer bei 3600 cm^{-1} gehörenden Bande ab.
- c) Die in a) und b) diskutierten Banden zeigen denselben Intensitätsgang, wie man im Fall des Sc^{+++} aus Abb. 10 entnimmt. Nach kräftiger Trocknung findet man bei allen Formen die in 5. diskutierte OH-Valenzschwingungsbande des ersten Hydratwassers, deren Maximum zwischen beiden in a) und b) aufgeführten Banden liegen.
- d) Den Spektren der D_2O -hydratisierten Proben entnimmt man dieselben Befunde.
- e) Eine entsprechende Struktur des Bandenkomplexes zeigen Y^{+++} , Ce^{+++} und Gd^{+++} , sowie die Übergangselemente.
- f) Der Intensitätsgang der Banden bei ca. 3450 cm^{-1} und ca. 3200 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Kation soll an Hand der Intensität der Bande bei 3200 cm^{-1} verfolgt werden. Diese Bande greift man heraus, da sie in den meisten Fällen weniger von der Überlagerung der Bande des ersten Hydratwassers betroffen ist.

Vergleicht man die Al-, Ga- und In-Form in Abb. 21, so entnimmt man, daß bei 7% Luftfeuchtigkeit an der Probe die Intensität der Bande bei 3200 cm^{-1} in der Reihe Al^{+++} , Ga^{+++} und In^{+++} abnimmt. Dieselbe Intensitätsabnahme zeigt sich auch in der Reihenfolge Sc^{+++} , Y^{+++} , La^{+++} , Ce^{+++} und Gd^{+++} (siehe Abb. 23 und Abb. 24).

- g) Ein wichtiger Befund, welcher in erster Linie in diesem Zusammenhang zu diskutieren ist, ist das Auftreten einer Torsionsschwingung, deren kurzwellige Ausläufer zwischen 1000 und 650 cm^{-1} noch zu beobachten ist.

GIGUERE und HARVEY (47) sowie andere Autoren (48), (49),

(50), (51), (52), (53) und (54) fanden die Torsionsschwingung des Wassers im Infrarotspektrum zwischen 670 und 500 cm^{-1} . Eine Zunahme des Ausläufers dieser Torsionsschwingung ist in Abb. 41, Seite 105 im Fall der Sc-Form zu sehen. Um das Spektrum auf den wahren Untergrund an dieser Stelle beziehen zu können, ist auch das Spektrum der D_2O -hydratisierten Probe eingezeichnet, denn hier liegt ja die Torsionsschwingung infolge der größeren Masse des Deuteriums bei noch niedrigeren Frequenzen, so daß sie sich nicht mehr bemerkbar macht.

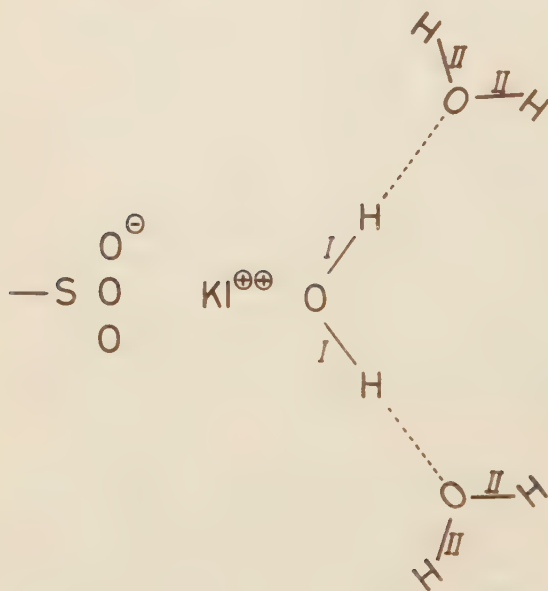


Abb. 11: Anlagerung einer ersten und zweiten Hydrathülle an ein Kation.

Nun macht man die Hypothese, daß diese Befunde alle im Zusammenhang mit dem Aufbau einer zweiten Hydrathülle stehen, wie sie in Abb. 11 gezeigt ist. Somit kann man die Bande bei 3200 cm^{-1} der Valenzschwingung der Wasserstoffbrückenbindung (Bindung I) zurechnen, die Bande bei 3450

cm^{-1} der Valenzschwingung des äußeren Wassermoleküls (Bindung II). Es ist selbstverständlich, daß die Intensität dieser beiden Banden mit zunehmender Feuchtigkeit zunimmt,

während die Intensität der Bande des ersten Hydratwassers entsprechend abnimmt. Die beobachtete Torsionsschwingungsbande ist dann der Torsionsschwingung des inneren Wassermoleküls zuzuschreiben, die natürlich erst auftritt, wenn dieses Wassermolekül durch Anlagerung der zweiten Hydrathülle festgehalten ist.

Der Aufbau dieser zweiten Hydrathülle erfolgt nun umso rascher, je mehr die Donatoreigenschaften der Protonen der inneren Wassermoleküle durch die Feldwirkung des Kations vergrößert sind, die ja mit zunehmender Feldstärke des Kations - wie in 5. ausführlich diskutiert - zunehmen. Eine feste Verknüpfung der inneren Hydratwassermoleküle und wohl auch der äußeren Hydratwassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen mit den $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen ist nur von untergeordneter Bedeutung, da die Protonakzeptoreigenschaft der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe wesentlich geringer als die der Wassermoleküle ist. Eine derartige Verknüpfung wird auch durch den sterischen Zwang, den das Harzgerippe auf die Hydratstruktur ausübt, behindert.

Die zweite Hydrathülle bei den Übergangselementen.

Den Abb. 35 und 36 entnimmt man folgende experimentellen Befunde:

- a) Bei allen hier untersuchten Übergangselementen findet man schon bei 7% Luftfeuchtigkeit an den Folien eine mehr oder weniger stark ausgebildete zweite Hydrathülle.
- b) Bei kräftiger Trocknung wurde in 6.2.1. folgender Intensitätsgang der Banden des ersten Hydratwassers gefunden:



Bei 7% Luftfeuchtigkeit an den Proben sind die Verhältnisse im Hinblick auf die Intensität leichter zu durchschauen, wenn man die Bandenkomplexe in der Weise, wie es oben für die Hydratwasserbanden des Sc^{+++} geschehen ist, zerlegt. Aus derartigen Zerlegungen, sowie aus den Abb. 35 und 36 ersieht man: Die Intensität des

gesamten Bandenkomplexes nimmt in der Reihe Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} zu. Ferner sieht man, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen nach kräftiger Trocknung bei Cu^{++} die Intensität schwächer ist als bei Zn^{++} . Der Bandenkomplex des Zn^{++} ist seinerseits wiederum intensitätsschwächer als derjenige des Ni^{++} und Co^{++} . Betrachtet man nun speziell die Intensität der Bande bei 3200 cm^{-1} , welche nach obigem ein Maß für den Aufbau der zweiten Hydrathülle ist: Diese Bande ist am stärksten beim Cu^{++} und nimmt in der Reihenfolge Zn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} ab. *)

Diese Befunde lassen sich nun nur verstehen, wenn man die elektronische Struktur dieser Ionen bedenkt.

In 6.2.1. wurde ausführlich dargestellt, daß die Übergangselemente das Hydratwasser mehr oder weniger stark koordinativ binden, und zwar bilden Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} schwach gebundene oktaedrische Komplexe, Cu^{++} einen stark gebundenen quadratischen Komplex und Zn^{++} einen Tetraederkomplex, der bei größeren Feuchtigkeiten in einen Oktaederkomplex übergeht.

Diese etwas stärkere Bindung des Hydratwassers z. B. im Vergleich zu den Erdalkalimetallionen führt nun ganz allgemein zu einer etwas stärkeren Protonisierung des Wassermoleküls, so daß man bei den Übergangselementen einen merklich stärkeren Aufbau der äußeren Hydrathülle zu erwarten hat, was man ja auch beobachtet (Befund a)).

Im einzelnen findet man folgendes:

Die Tatsache, daß beim Cu^{++} bei relativ kleinen Feuch-

*) Es hat den Anschein, als ob bei manchen Proben - vor allem bei Ni , Cu und Zn -, Abb. 35 und 36, noch eine schwache zweite Bande bei etwa 3200 cm^{-1} nach der Trocknung übrig bleibt, jedoch ist diese Bande nur durch die Überlagerung der leider sehr starken Interferenzen der untersuchten Folien bedingt, was sich zeigt, wenn man die Spektren umzeichnet und dabei die Interferenzen eliminiert.

tigkeiten die zweite Hydrathülle rascher aufgebaut wird als bei den übrigen Übergangselementen, ist auf die Vergrößerung der Donatoreigenschaften des Protons des Wassermoleküls durch die stark kovalente Bindung der ersten Hydratwassermoleküle zurückzuführen (Befund b)).

Weiter sieht man - da ja auch bei großen Luftfeuchtigkeiten an der Probe nicht viel Wasser vorhanden ist, das bei etwa 3425 cm^{-1} absorbiert -, daß das Cu^{++} nur an den Ecken des quadratischen Komplexes Wasser anlagert, also nur an vier Stellen. Daraus muß man folgern, daß das Cu^{++} -Ion mit seinen zwei noch vorhandenen schwächeren Anlagerungsplätzen an der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe sitzt (siehe Seite 45). Dies ist auch sehr einleuchtend, da das Cu^{++} -Ion keinen anomalen Einfluß auf die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe nimmt (siehe Abb. 9).

Daß die zweite Hydrathülle bei Zn^{++} wiederum stärker aufgebaut ist als bei Ni , folgt aus der Tatsache, daß der Tetraederkomplex des Zn^{++} stärker koordinativ gebunden ist als das Oktaeder des Ni^{++} , so daß bei Zn^{++} die Donatoreigenschaften der Protonen seiner Wassermoleküle größer sind als bei Ni^{++} . Der Befund, daß sich das Cu^{++} -Ion bei 7% Feuchtigkeit an der Probe von den betrachteten Ionen am schwächsten hydratisiert, obwohl es die kräftigste Bindung mit dem Wasser eingeht, beruht darauf, daß es infolge seiner quadratischen Struktur nur vier Anlagerungsstellen für Liganden besitzt. Das sich stärker hydratisierende Zn^{++} -Ion hätte ebenfalls nur vier Anlagerungsstellen, doch geht, wie bekannt ist (36), dieser Tetraeder mit zunehmender Hydratisierung zunehmend in einen Oktaederkomplex über und bekommt dadurch weitere Anlagerungsstellen. Ni^{++} , Co^{++} und Mn^{++} bilden jedoch von vornherein oktaedrische Komplexe, so daß bei ihnen ohnehin schon sechs, das heißt also mehr Anlagerungsstellen zur Verfügung stehen, was dazu führt, daß sich bei diesen Ionen, ohne daß sich eine zweite Hydrathülle ausbilden müßte, bereits mehr Wasser anlagern kann.

Diese Betrachtung zeigt, daß sich bei Berücksichtigung der elektronischen Struktur dieser Ionen der recht kompli-

zierte Intensitätsgang der Hydratwasserbanden zwanglos verstehen läßt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß dieser Intensitätsgang erstens von der Bindungskraft der einzelnen Anlagerungsstellen, zweitens von ihrer Anzahl abhängt.

8.3. Der Dissoziationsvorgang im wässrigen Medium.

Aus 7. folgt, daß die Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe durch die Aufhebung der Entartung ein Maß dafür ist, wie stark das Kation auf die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe einwirkt, d. h. wie stark die Bindung zwischen Kation und $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe ist.

Aus den in den Abb. 38, 40, 42 und 43 gezeigten Spektren der Mg-, Sc-, La- und Al-Form sieht man, daß diese Kationen mit zunehmender Hydratisierung zunehmend von der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe gelockert werden.

In den Abb. 12 und 13 sind nun die Aufspaltungen der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit an der Probe für die Mg- und die Sc-Form aufgetragen, und zwar wurde als Maß für die Hydratisierung die integrale Extinktion der Scherenschwingung verwendet *).

Man entnimmt den Abb. 12 und 13 den außerordentlich wichtigen Befund, daß die Lockerung des Kations im wässrigen Medium stetig mit zunehmender Feuchtigkeit erfolgt.

Der Verlauf der Kurve ist ein Maß dafür, wie rasch sich das Kation mit zunehmender Hydratisierung von der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe lockert. In der molekularen Vorstellung heißt dies, daß die Felder der Wassermoleküle die Potentialmulde, in der das Kation an der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe liegt, zuneh-

*) Für die Überlassung der Spektren der Mg-Form danke ich Herrn Dr. ZUNDEL bestens.

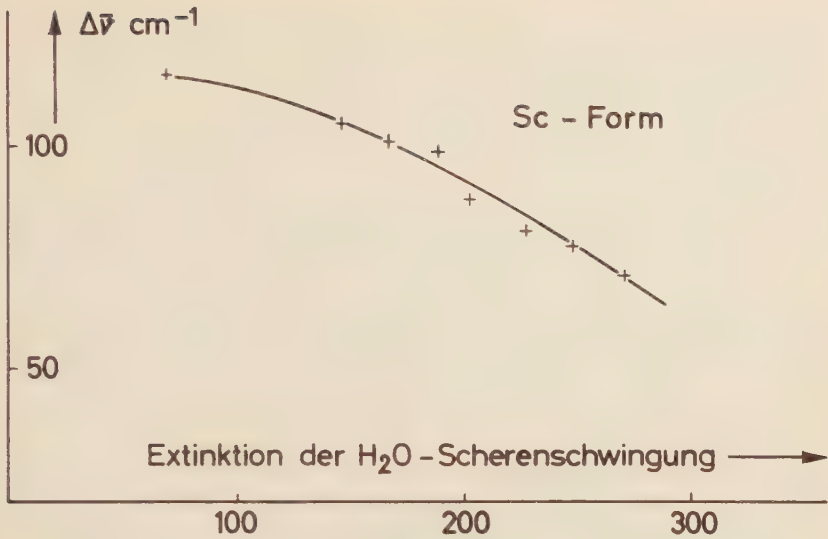


Abb. 12: Dissoziation $\text{Sc}^{+++} - \text{SO}_3^-$ -Gruppe.

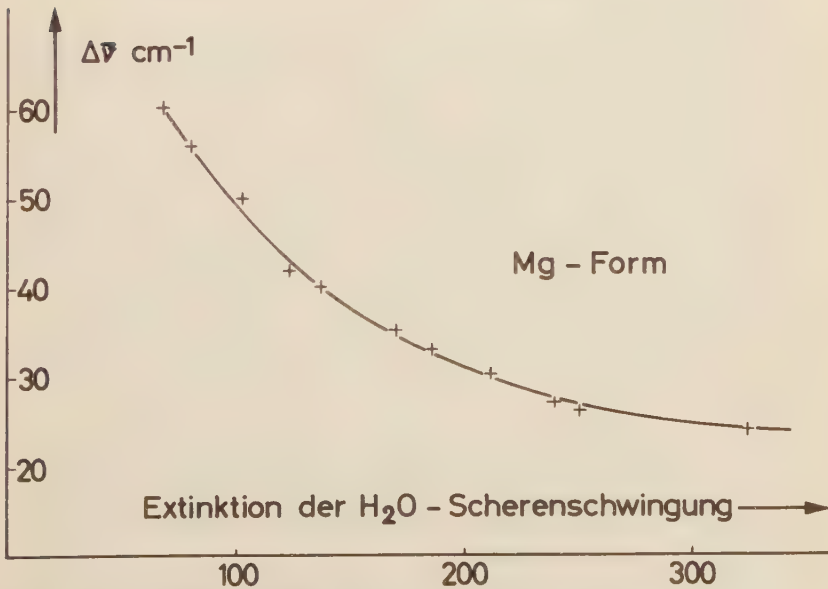


Abb. 13: Dissoziation $\text{Mg}^{++} - \text{SO}_3^-$ -Gruppe.

mend aufbiegen, bis das Kation soweit von der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe gelockert ist, daß sich ein Wassermolekül zwischen $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe und Kation schieben kann *).

8.4. Hydrolyse.

Wie oben bereits erwähnt, findet man bei den Ionen In^{+++} , Be^{++} , Al^{+++} , Ga^{+++} , Zr^{++++} , Hf^{++++} und Fe^{+++} eine Bande bei ca. 2450 cm^{-1} . Die Spektren dieser Austauschformen zeigen - verglichen mit den übrigen untersuchten Ionen -, noch einige andere Besonderheiten, auf die nun eingegangen werden soll.

Experimentelle Befunde:

- a) Bei all den erwähnten Austauscherformen treten bei grossen Feuchtigkeiten an der Probe Banden bei 2450 cm^{-1} und ca. 3000 cm^{-1} auf; letzteres ist erst deutlich zu erkennen, wenn man den Bandenkomplex in seine Einzelbanden zerlegt.
- b) Aus den Abb. 42, 44, 45, 50 und 51 ist zu sehen, daß sich bei diesen Ionen mehr oder weniger intensive Banden bei 1350 und 907 cm^{-1} zeigen.
- c) Aus Abb. 31 ist zu sehen, daß bei der Al-Form eine Kontinuumsabsorption auftritt. Allerdings kann man, da diese Kontinuumsabsorption recht schwach ist, eine eindeutige Entscheidung im Hinblick auf ihre Existenz nur dann treffen, wenn man ihren Gang mit der Feuchtigkeit verfolgt. Diese Kontinuumsabsorption ist bei den obigen in diesem Kapitel aufgeführten Ionen ebenfalls vorhanden.
- d) Sowohl die Banden bei ca. 3000 cm^{-1} und ca. 2400 cm^{-1} wie auch die Kontinuumsabsorption nehmen mit abnehmen der Feuchtigkeit ab, was im Falle der Al-Form deutlich

*) Diese Vorstellung wurde in einer Diskussion mit Dr. Th. ACKERMANN, Universität Münster/Westf. entwickelt.

aus Abb. 31 zu erkennen ist.

Wie muß man nun diese Banden und das Kontinuum zuordnen?

Diese Zuordnung ergibt sich zwanglos durch Vergleich mit der Literatur. Nach ZUNDEL (35) sind die zusammengehörigen Banden bei ca. 3000 cm^{-1} und ca. 2400 cm^{-1} der Verknüpfung zweier $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen über ein Proton zuzuordnen. Diese wurde in (55) bereits vermutet und hat sich hiermit aufs beste bestätigt.

Die Banden bei 1350 und 907 cm^{-1} sind der Umordnung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe - es entstehen eine S-O-Einfach- und zwei S=O-Doppelbindungen - zuzuordnen (41).

Nach (41) tritt bei der Polystyrolsulfonsäure eine Kontinuumsabsorption auf, die mit abnehmender Feuchtigkeit abnimmt. Die Existenz der Kontinuumsabsorption beweist nun, daß in den Folien frei bewegliche Protonen vorhanden sein müssen (41), (56).

Die Befunde a) - d) beweisen also, daß in der Folie sowohl zwischen den $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen festgelegte, wie auch frei bewegliche Protonen vorhanden sind. Daraus folgt, daß die in diesem Abschnitt behandelten Kationen auch schon bei geringer Hydratisierung Wasser protolytisch zersetzen, d. h. es tritt in den Folien Hydrolyse ein.

Ist dies der Fall, so muß man im Spektrum eine OH^- -Valenzschwingungsbande finden. Nach den Befunden der in 6.2. behandelten Tl-Form weiß man, daß sich eine derartige Bande bei etwa 3200 cm^{-1} befinden muß. An dieser Stelle ist jedoch der Bandenkomplex sehr intensiv und somit geht eine derart schwache Bande in ihm unter.

Besonders erstaunt zunächst, daß man die Banden der in den Wasserstoffbrücken festgelegten Protonen findet, die in der Säure nur bei kräftiger Trocknung auftreten. Jedoch hat man zu bedenken, daß die eingebauten Kationen alle außerordentlich kräftig das angebotene Wasser an sich reißen. Dies erklärt, daß die Hydrolyseprotonen teilweise dehydratisiert in der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen

festgelegt werden.

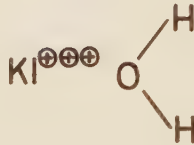
Kommt man nun auf die Befunde c) und d) zurück, so zeigt sich aufgrund der vorliegenden Deutung, daß die Hydrolyse mit zunehmender Trocknung abnimmt, was ja auch aufgrund des Massenwirkungsgesetzes so sein muß.

Wie kann man dies im molekularen Bild verstehen?

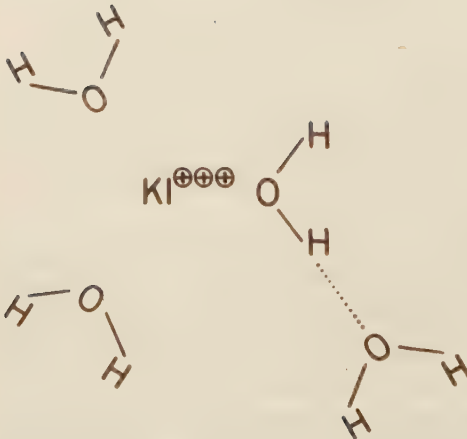
Dazu betrachtet man zwei Grenzfälle, nämlich:

1. Fall: Am Kation befindet sich ein einzelnes Wassermolekül.
2. Fall: Am Kation befinden sich sovielen Wassermoleküle, daß die zweite Hydrathülle bereits aufgebaut wird.

1. Fall:



2. Fall:



Vergleicht man diese beiden Fälle, so sieht man, daß das Feld des Kations im ersten Falle außerordentlich groß sein müßte, damit das Wassermolekül protolytisch zersetzt wird. Denn die Spaltung eines Wassermoleküls in ein mehr oder weniger isoliertes H und ein OH^- erfordert einen beträchtlichen Energieaufwand. Im zweiten Falle wird diese Energie durch Aus-

Abb. 14: Zur Erklärung der Hydrolyse.

bildung eines " H_3O^+ " wieder teilweise gewonnen. Somit liegen im zweiten Fall ganz andere Verhältnisse vor: hier bildet sich ein " H_3O^+ ", wenn sich das protonisierte Wasserstoffatom zu dem Wassermolekül der zweiten Hydrathülle be-
gibt. Hieraus sieht man nun unmittelbar, daß die protolytische Zersetzung mit zunehmender Hydratisierung zunehmen muß.

Die Hydrolyse tritt somit im molekularen Bild als Grenzfall der im Vorhergehenden häufig diskutierten Vergrößerung der Protonisierung des Wassermoleküls mit zunehmendem Ionenfeld auf.

9. Zusammenfassung.

- 1) In den ersten zwei Kapiteln (2., 3.) wird über die Untersuchungsmethode, die IR-Meßmethode, die Aufnahme und Auswertung der Spektren, sowie über die Einteilung der Ionen nach dem "Aussehen" der Spektren im OH-Valenzschwingungsbereich berichtet.
- 2) Hydratisiert man die Alkali- und Erdalkalimetallionen, so verschieben sich die OH-Valenzschwingungsbanden des Hydratwassers mit zunehmender Feldwirkung des Kations; die Hydratisierung der Kationen nimmt in derselben Reihenfolge zu. Das Cs^+ -Ion reiht sich nicht in diesen Gang ein. Die Ausnahmestellung des Cs^+ -Ions beruht darauf, daß das Hydratwassermolekül in diesem Fall durch einen im Vergleich zu den anderen Alkalimetallionen stärkeren homöopolaren Bindungsanteil, der zum polaren Bindungsanteil hinzutritt, vom Kation festgehalten wird (4.). Dieser homöopolare Bindungsanteil ist jedoch sehr sehr klein verglichen mit dem polaren Bindungsanteil.
- 3) Untersucht man die Formen der Kationen bei kräftiger Trocknung der Proben, so beobachtet man bei allen Ionen eine OH-Valenzschwingungsbande, die eine von den Ioneneigenschaften abhängige Lage zeigt (5.).
- 4) Es wurde eine Gesetzmäßigkeit gefunden, die die Ioneneigenschaften mit den Bandenlagen der OH-Valenzschwingungen verknüpft und auch den Einfluß des Anions berücksichtigt (5.).
- 5) Diese Gesetzmäßigkeit erlaubt es nun, Folgerungen im Hinblick auf die Wechselwirkung Hydratwasser - Kation und die Wechselwirkung Hydratwasser - Anion zu ziehen. Auch war es möglich, bei den Übergangselementen besondere Wechselwirkungen, die durch deren elektronische Struktur bedingt sind, zu verstehen (6.).

- 6) Durch eingehende Untersuchung der Banden der $-\text{SO}_3^-$ -Valenzschwingungen war es möglich, die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion zu erklären. Die Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe ist proportional dem Kationenfeld und gehorcht einer dem linearen STARK-Effekt analogen Beziehung (7.).
- 7) Die Untersuchung der Proben bei größerer Hydratisierung liefert Aussagen über den Aufbau einer zweiten Hydrathülle: mit zunehmendem Wasserangebot wird zunehmend eine äußere Hydrathülle aufgebaut. Ihr Aufbau läßt sich durch die Beobachtung einiger für sie charakteristischen Banden im IR-Spektrum verfolgen (8.).
- 8) Betrachtet man die Aufspaltung der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß der Dissoziationsvorgang im wässrigen Medium stetig erfolgt.
- 9) Schließlich erlaubt die Untersuchung einiger Ionen mit besonders starker Feldwirkung, die Hydrolyse im IR-Spektrum zu beobachten.

Anhang.

Die Dickenbestimmung erfolgte immer mittels einer Interferenzmessung: Ich nahm von jeder Folie ein Spektrum im Bereich von $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ auf und bestimmte die Wellenzahlen zweier Interferenzmaxima bzw. -minima. Mit diesen Wellenzahlenwerten läßt sich dann die Dicke wie folgt bestimmen:

Interferenzbedingung für das i -te Maximum:

$$2nd = i \cdot \lambda_i = i \cdot 10000 / \bar{\nu}_i \quad (\text{XXV})$$

Interferenzbedingung für das k -te Maximum:

$$2nd = k \cdot \lambda_k = k \cdot 10000 / \bar{\nu}_k \quad (\text{XXVI})$$

wobei mit d die Foliendicke, mit n der Brechungsindex, mit λ die Wellenlänge in μ bzw. mit $\bar{\nu}$ die Wellenzahlen der Interferenzmaxima bezeichnet sind.

Durch Subtraktion von (XXV) und (XXVI) erhalten wir:

$$d = \frac{10000 \cdot (i - k)}{2n \cdot (\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_k)} \mu \quad (\text{XXVII})$$

Als einzige Größe in dieser Formel ist der Brechungsindex - eine von der Wellenlänge abhängige Größe - noch unbekannt. Um ihn für den Bereich um 3000 cm^{-1} zu erhalten, kann man von folgender Überlegung ausgehen:

Da die Dichte des Polystyrols bekannt ist, läßt sich die Folienstärke auch durch Wägung eines Folienstückes bestimmen, dessen Fläche bekannt ist. Ich wog also eine Folie, bestimmte aus ihrem Gewicht ihre Dicke, setzte das Ergebnis in (XXVII) ein und erhielt mit Werten $\bar{\nu}_i$ und $\bar{\nu}_k$ dieser Folie daraus einen Wert für den Brechungsindex n_{IR} . Dieses bestimmte n_{IR} gilt zwar exakt nur für eine feste Wellenlänge, jedoch ist die Änderung von n im betrachteten Bereich von $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ so klein, daß sie unsere Dickenbestimmung praktisch nicht verfälscht.

Mit einer Folie der Fläche $F = 4,40 \text{ cm}^2$ und dem Ge-

wicht $G = 0,003476$ g ergibt sich für die Dicke $d = G/\xi \cdot F$
 $= 7,52 \mu$ (Dichte des Polystyrols: $\xi = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ (57)).
Setzt man dieses d und außerdem die aus den Spektren für
zwei benachbarten Interferenzmaxima bestimmten Werte
 $\bar{\nu}_i = 3835 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_k = 3370 \text{ cm}^{-1}$ in (XXVII) ein, so er-
hält man, da $i - k = 1$, für n :

$$n_{\text{IR}} = \frac{10000 \cdot 1}{7,52 \cdot 465 \cdot 2} = 1,43$$

Der Brechungsindex im Infraroten ist also kleiner als der
im Sichtbaren. Mit diesem Wert für n_{IR} wurden alle in der
Tabelle 1 aufgeführten Folienstärken bestimmt *).

*) Für umfangreiche Messungen zur Dickenbestimmung auf die-
sem und anderen Wegen danke ich Herrn Dr. E. ZEHENDER,
Stuttgart.

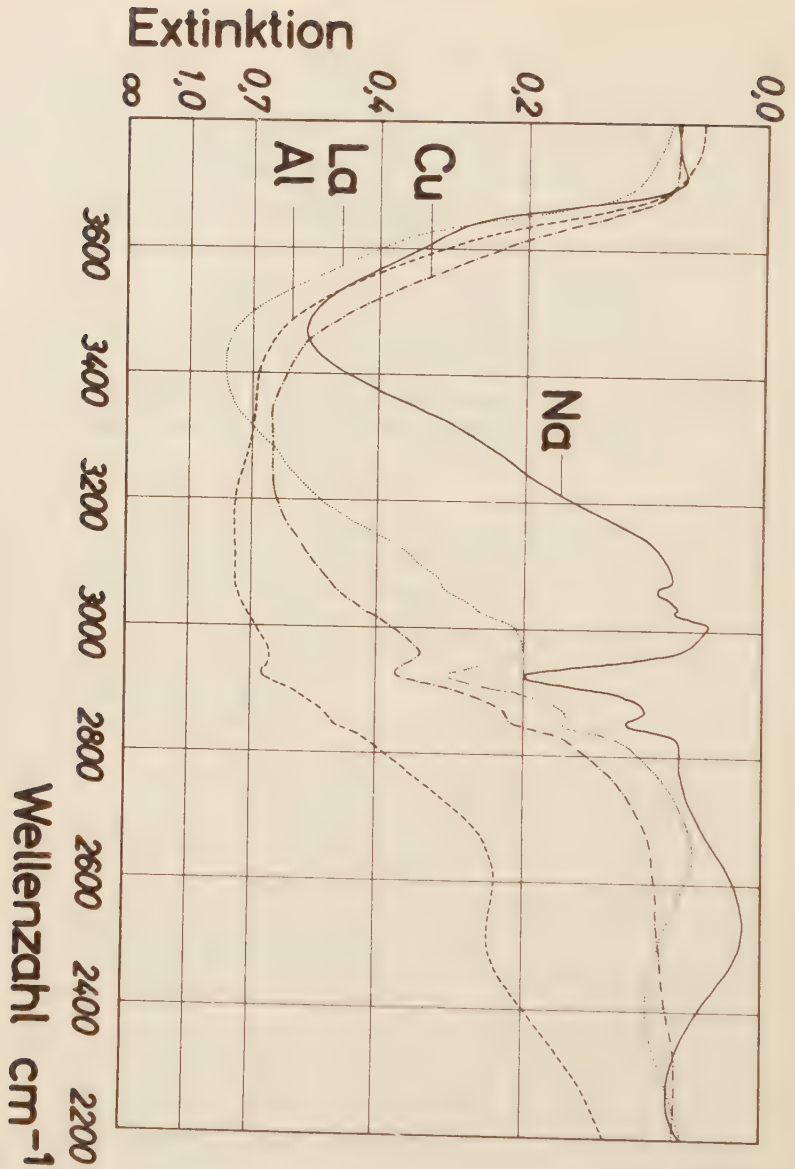


Abb. 15: Na-, Cu-, Al- und La-Form, H_2O -gequollen,
7% Luftfeuchtigkeit, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$.

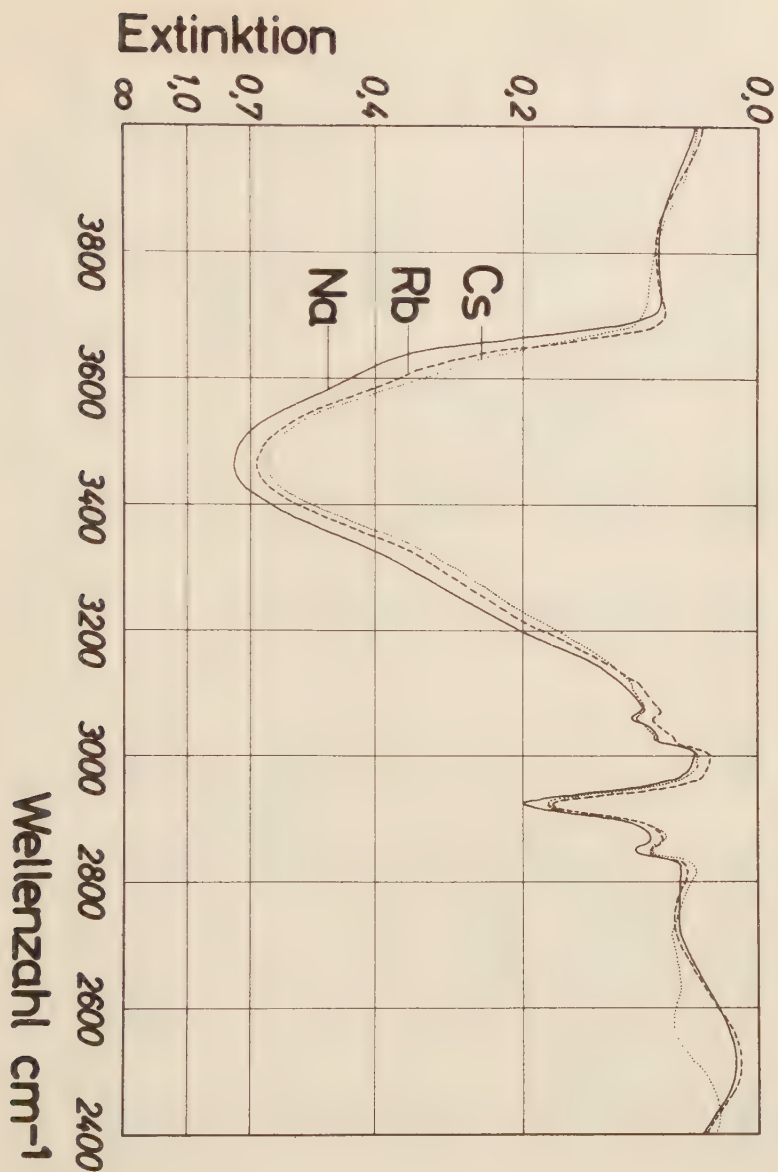


Abb. 16: Na-, Rb- und Cs-Form, H_2O -gequollen,
33% Luftfeuchtigkeit, $4000 - 2400 \text{ cm}^{-1}$.

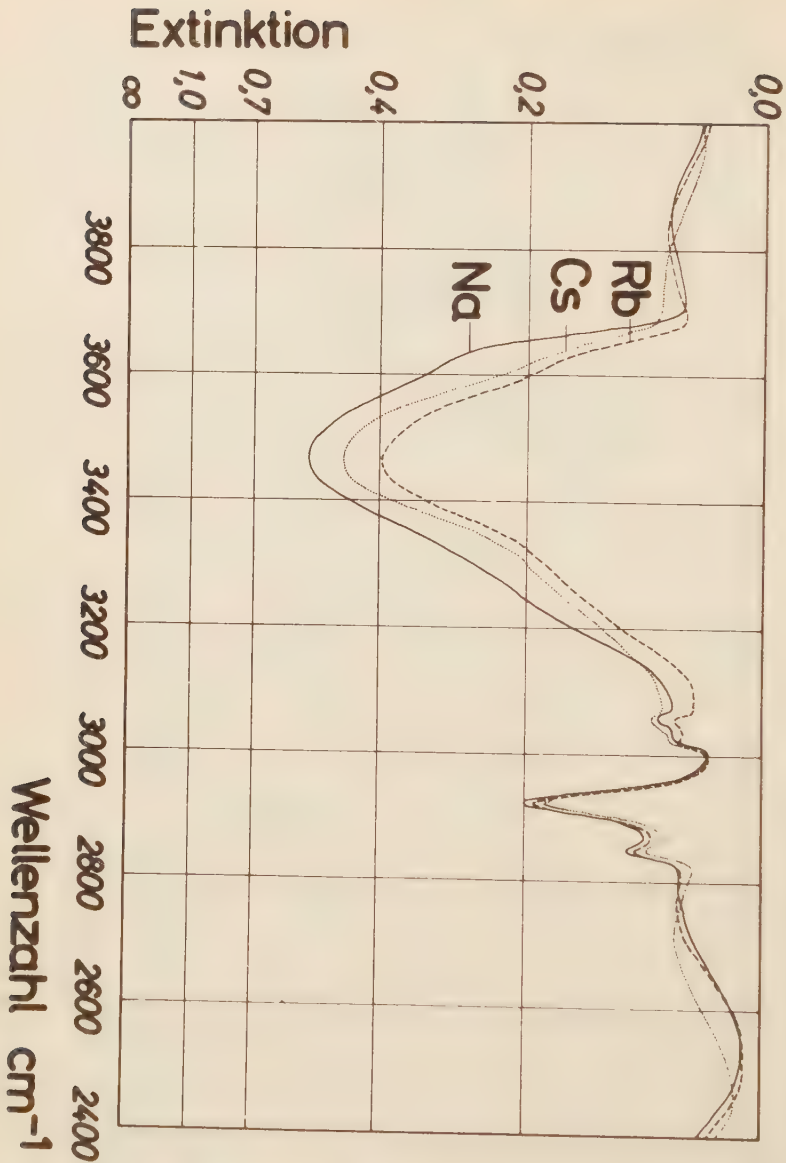


Abb. 17: Na-, Rb- und Cs-Form, H_2O -gequollen,
11% Luftfeuchtigkeit, 4000 - 2400 cm^{-1} .

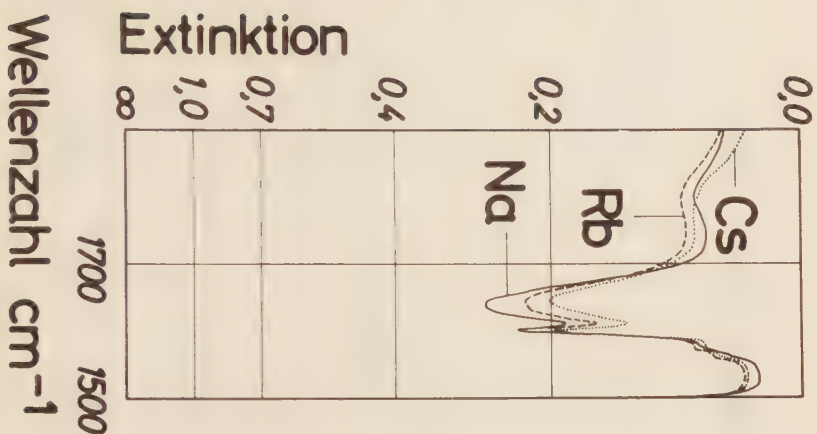


Abb. 18: Na-, Rb- und Cs-Form, H₂O-gequollen,
33% Luftfeuchtigkeit, 1900 - 1500 cm⁻¹.

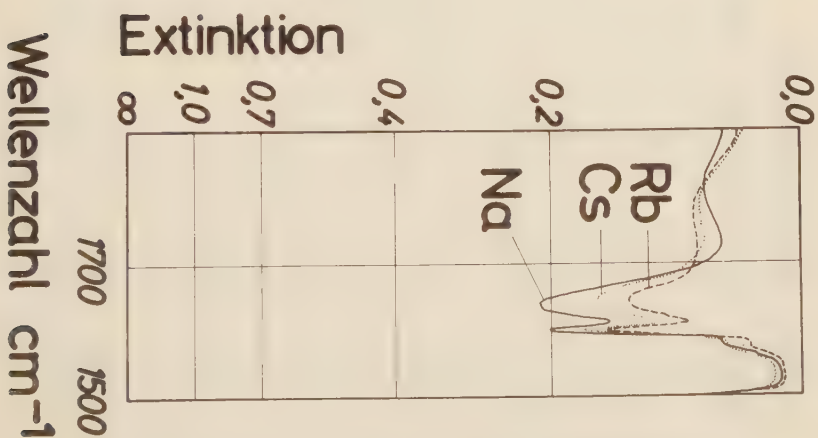


Abb. 19: Na-, Rb- und Cs-Form, H₂O-gequollen,
11% Luftfeuchtigkeit, 1900 - 1500 cm⁻¹.

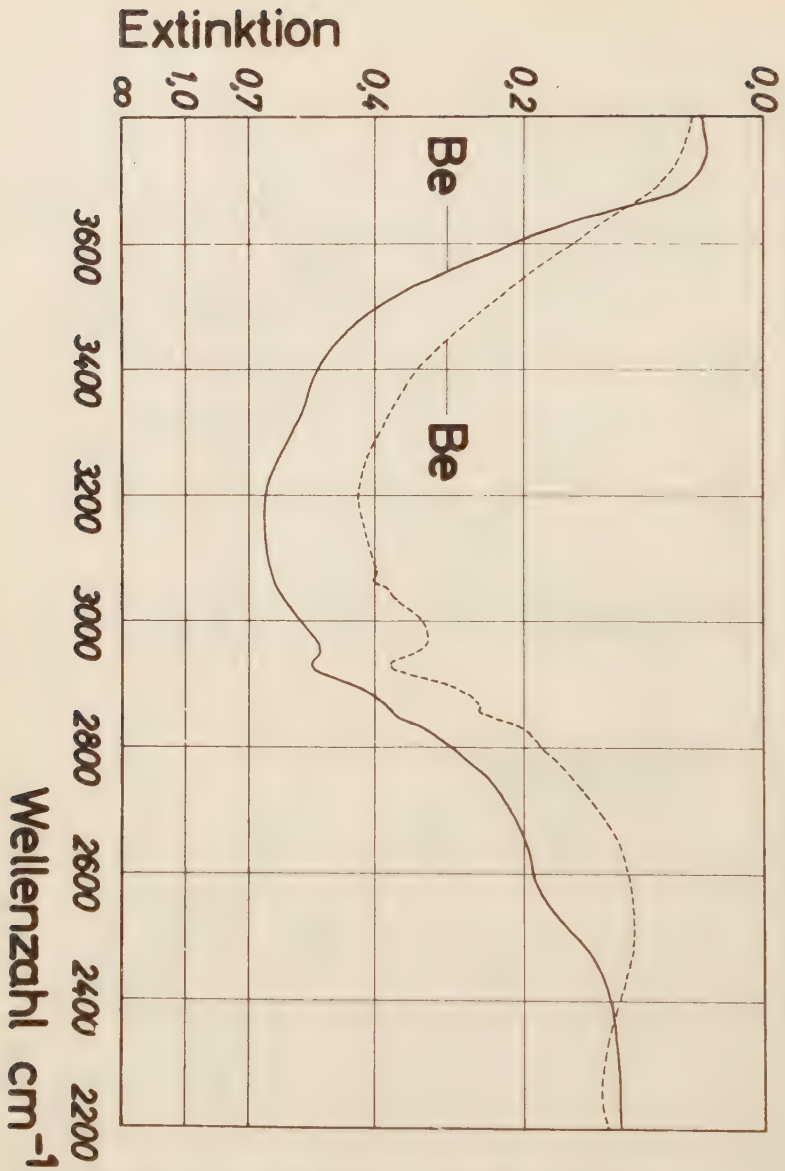


Abb. 20: Be-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$.

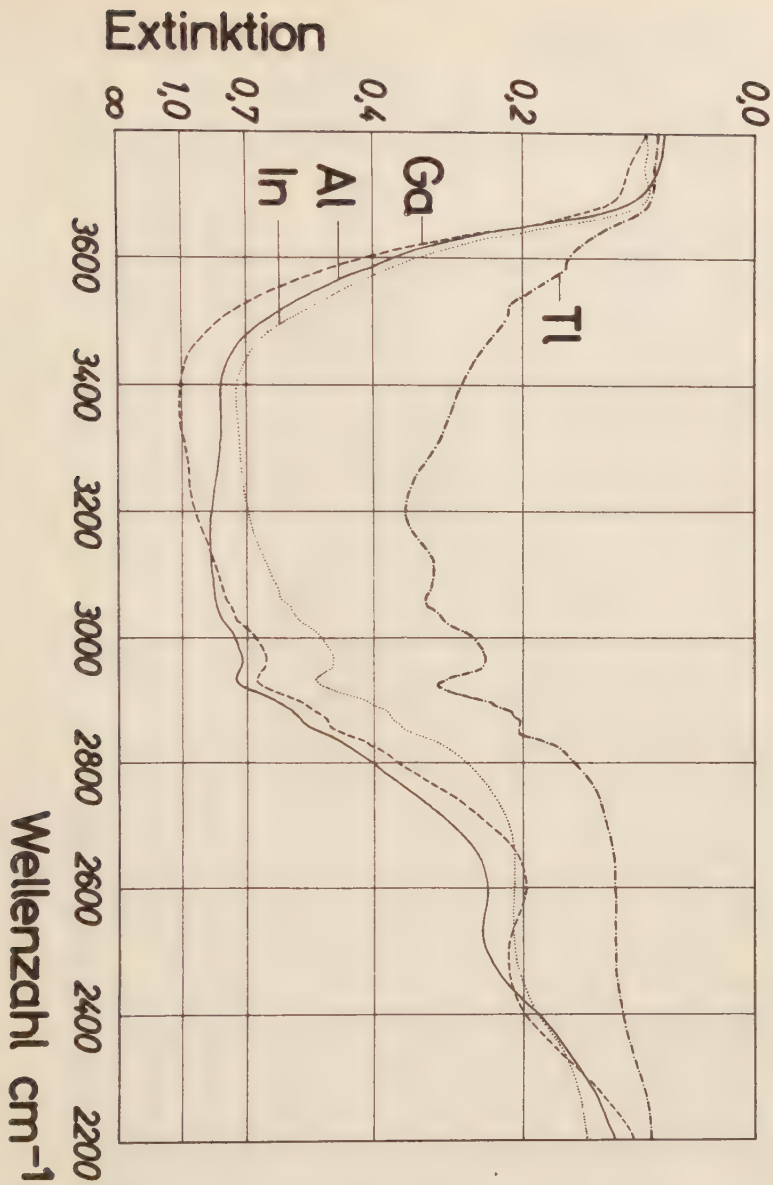


Abb. 21: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 3800 - 2200 cm^{-1} .

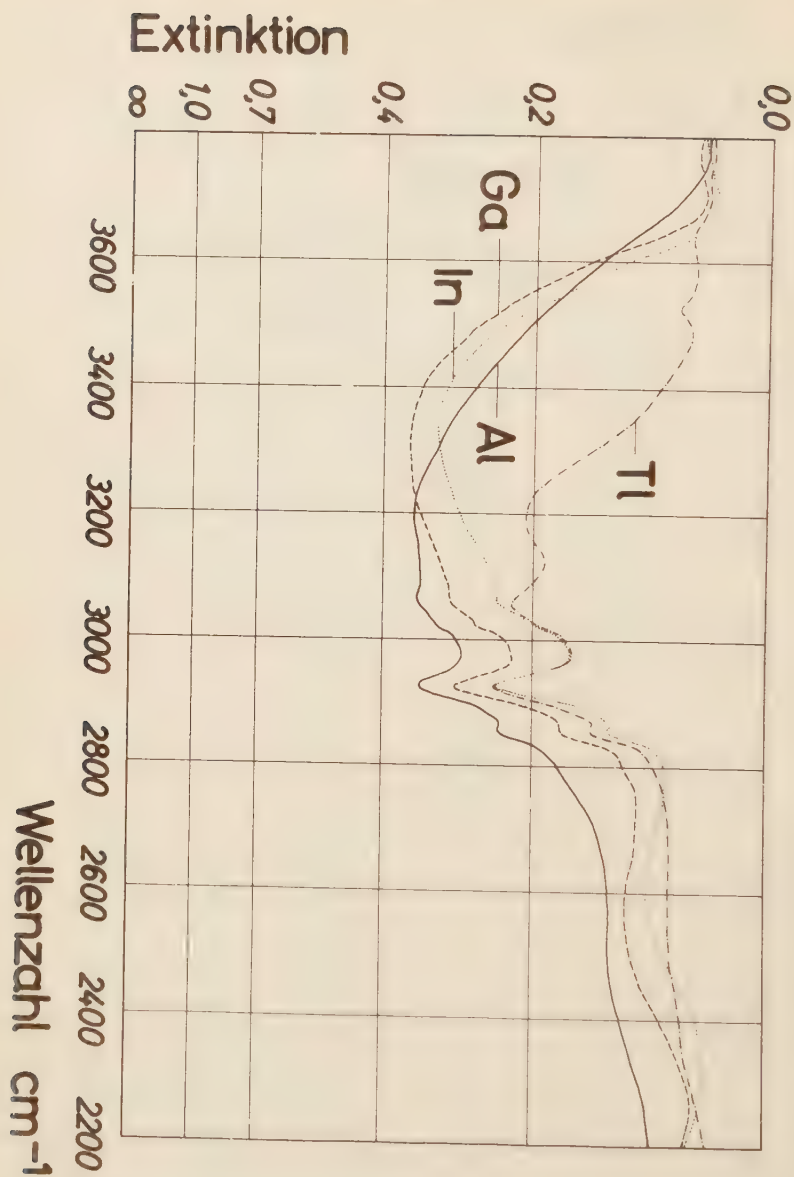


Abb. 22: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H_2O -gequollen, scharf getrocknet, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$.

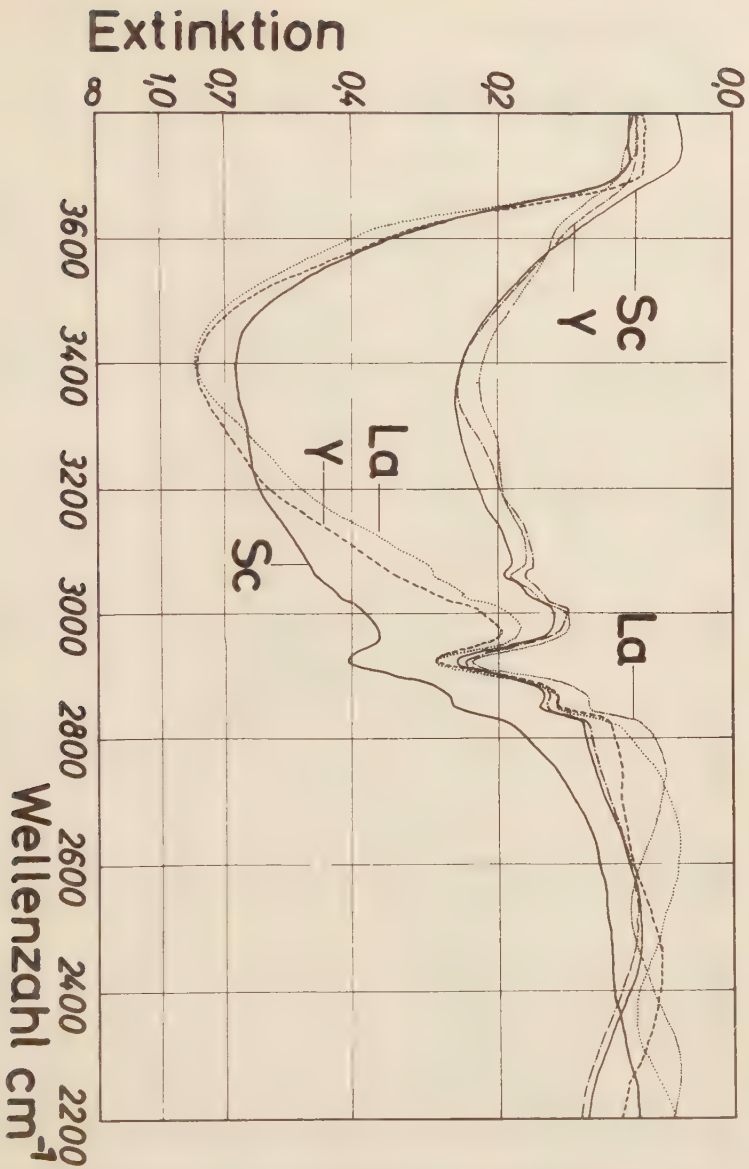


Abb. 23: Sc-, Y- und La-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, 3800 - 2200 cm^{-1} .

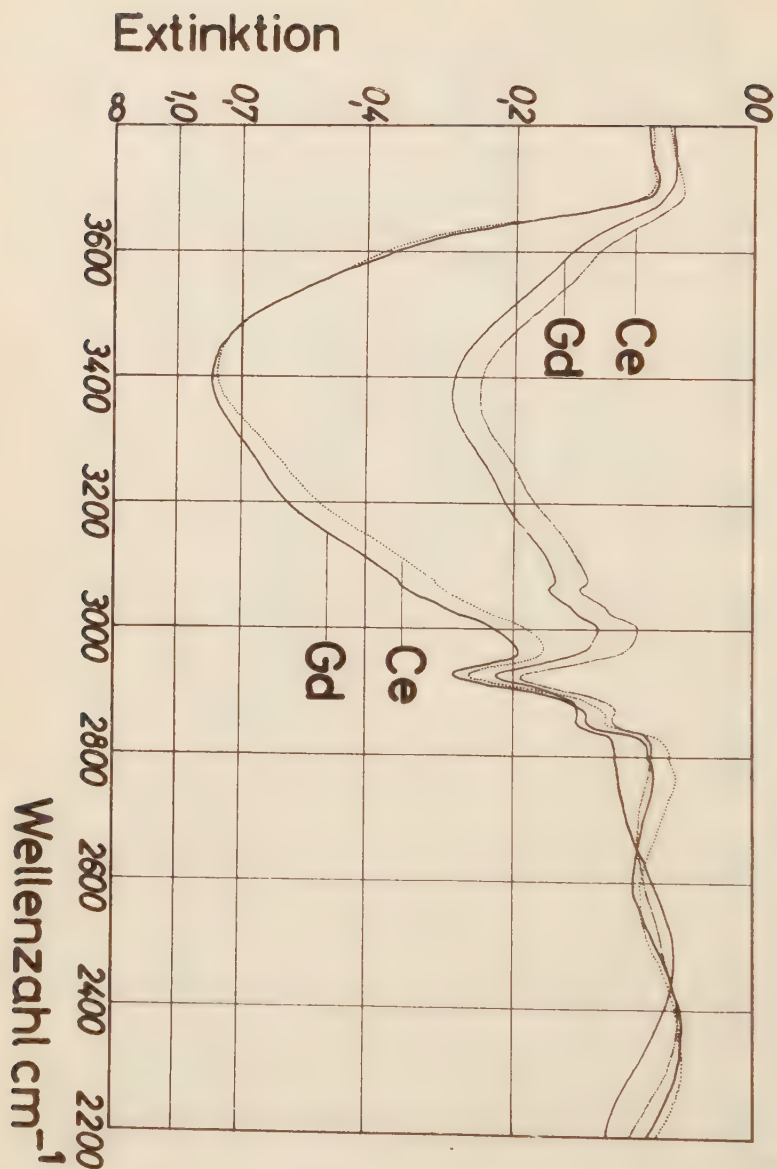


Abb. 24: Ce- und Gd-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$.

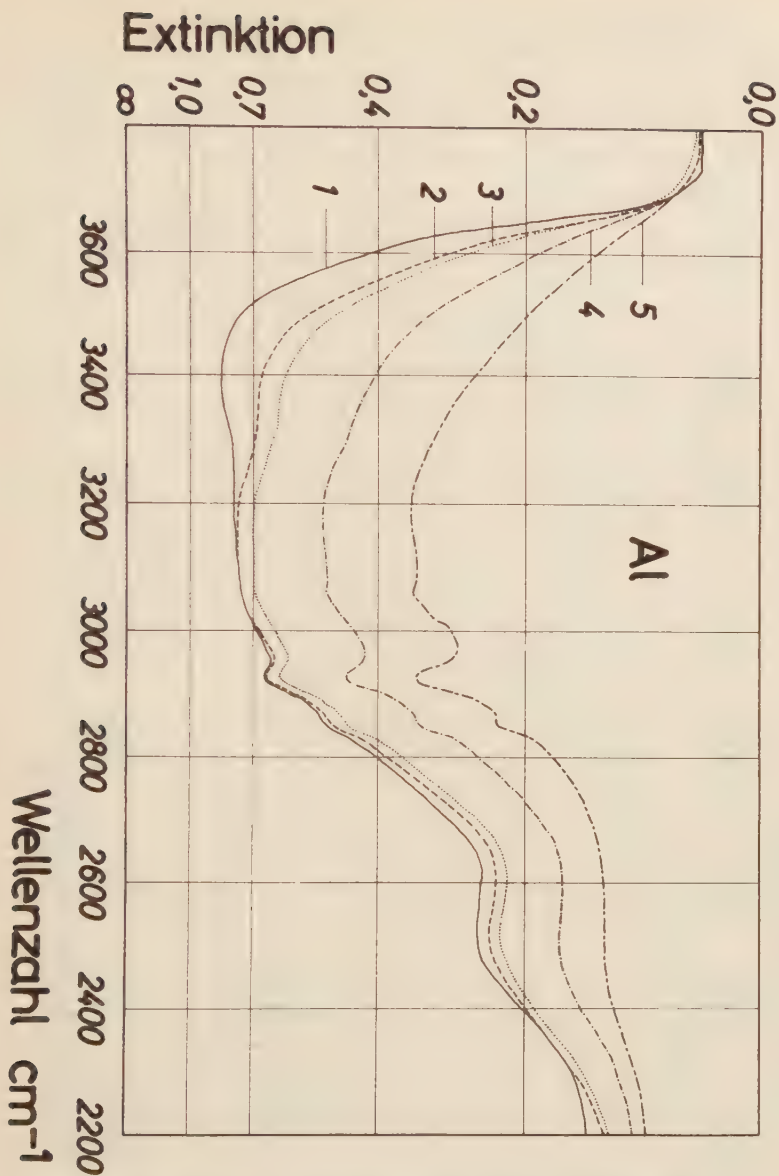


Abb. 25: Al-Form, H_2O -gequollen, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 92% Luftfeuchtigkeit | 4 1% Luftfeuchtigkeit |
| 2 11% Luftfeuchtigkeit | 5 scharf getrocknet |
| 3 4% Luftfeuchtigkeit | |

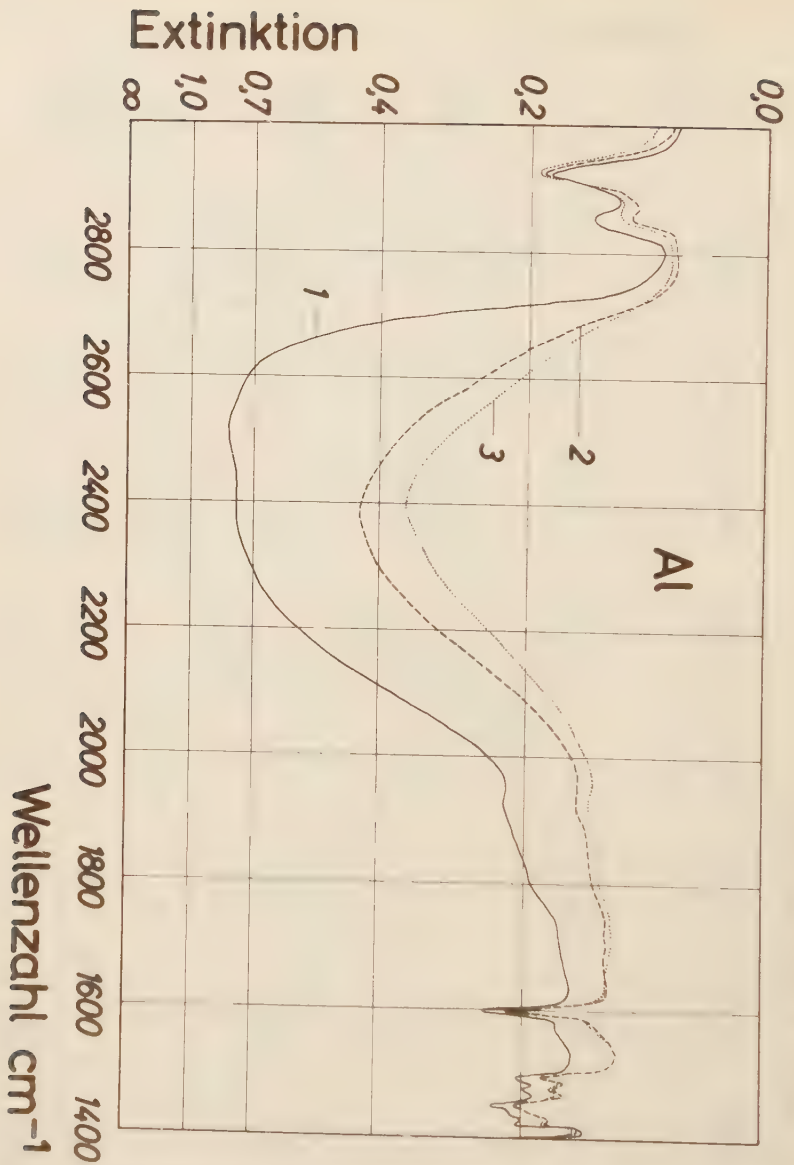


Abb. 26: Al-Form, D_2O -gequollen, $3000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$
1 ca. 100% Luftfeuchtigkeit
2 und 3 scharf getrocknet

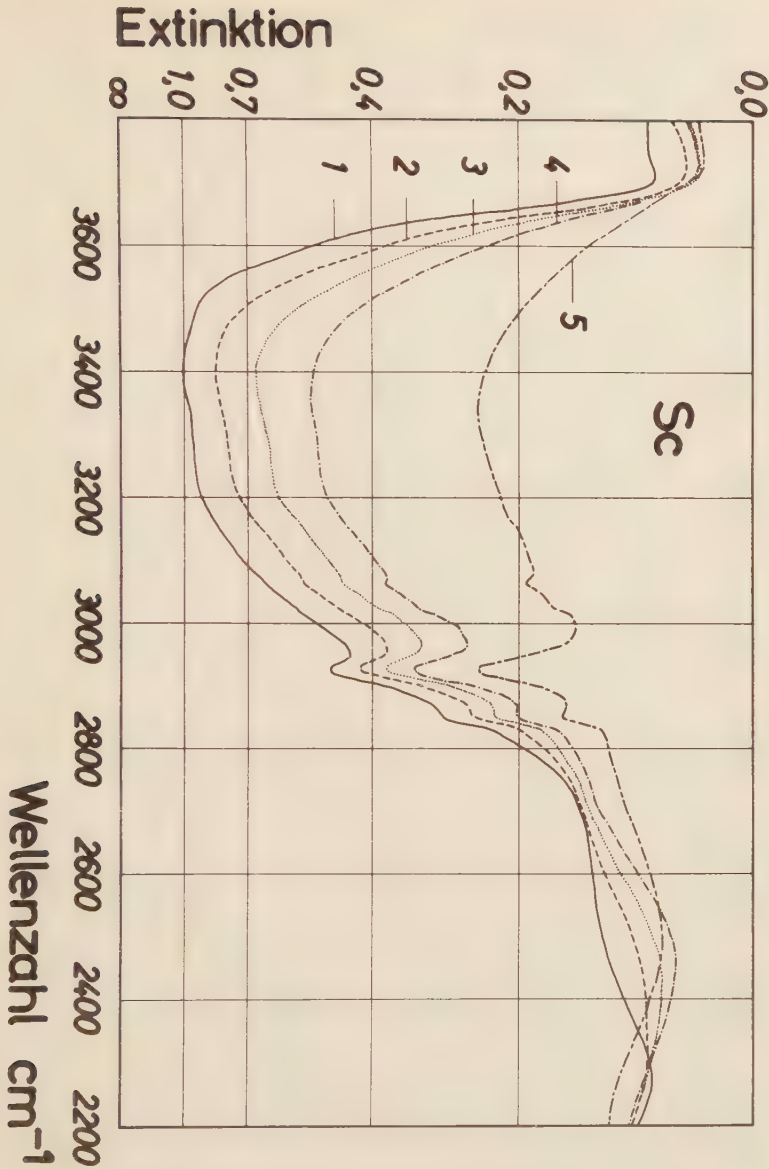


Abb. 27: Sc-Form, H_2O -gequollen, 3800 - 2200 cm^{-1}

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1 92% Luftfeuchtigkeit | 4 P_2O_5 |
| 2 33% Luftfeuchtigkeit | 5 scharf getrocknet |
| 3 4% Luftfeuchtigkeit | |

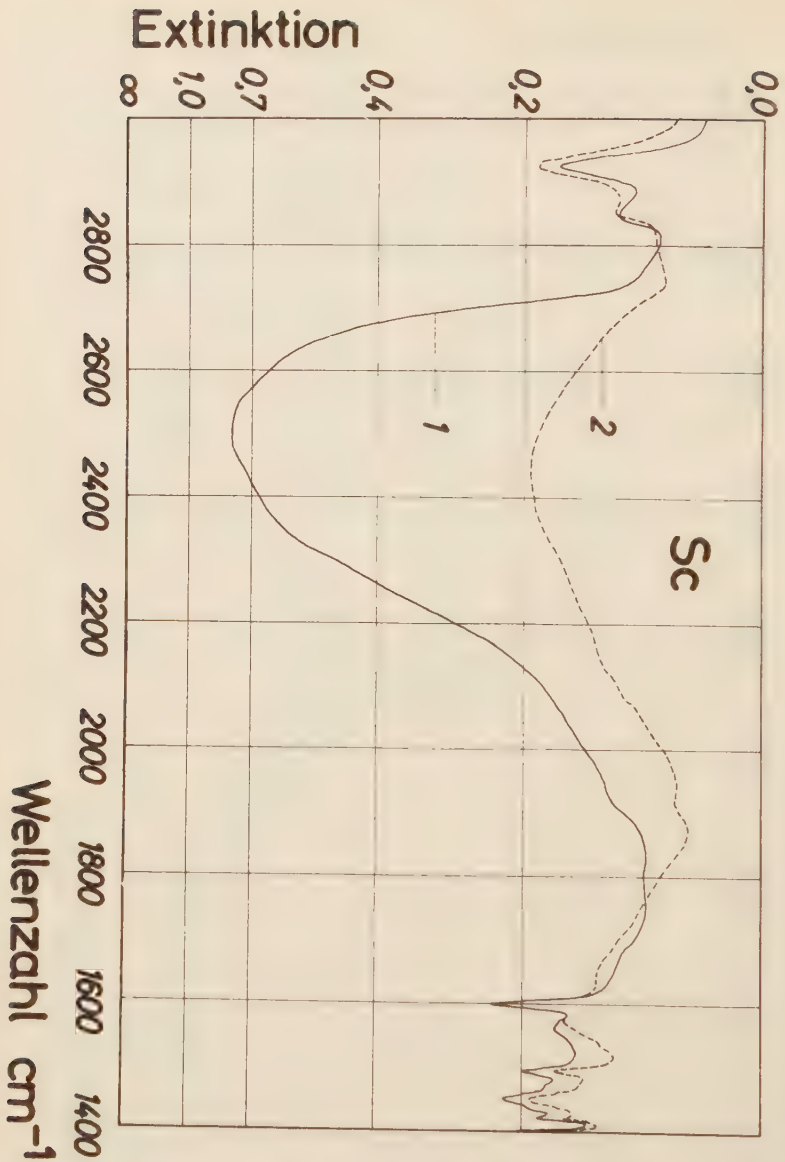


Abb. 28: Sc-Form, D_2O -gequollen, 3000 - 1400 cm^{-1}

1 ca. 100% Luftfeuchtigkeit

2 scharf getrocknet

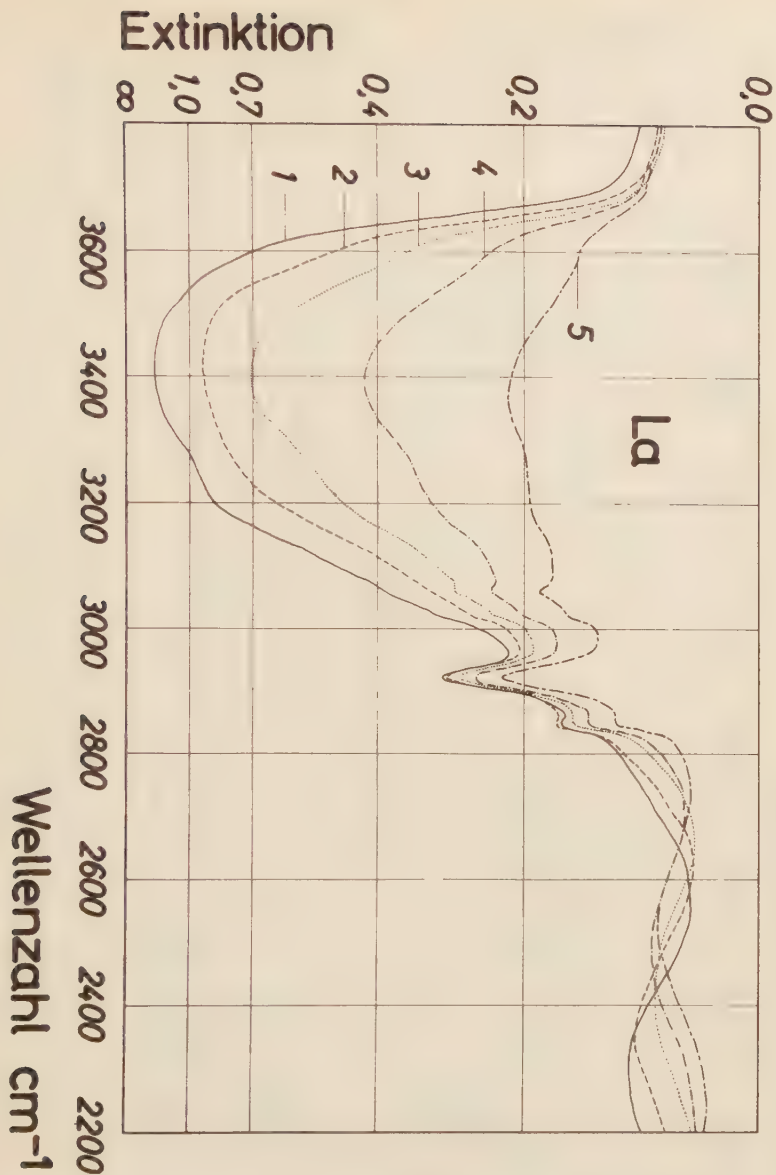


Abb. 29: La-Form, H_2O -gequollen, 3800 - 2200 cm^{-1}

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 92% Luftfeuchtigkeit | 4 1% Luftfeuchtigkeit |
| 2 33% Luftfeuchtigkeit | 5 scharf getrocknet |
| 3 4% Luftfeuchtigkeit | |

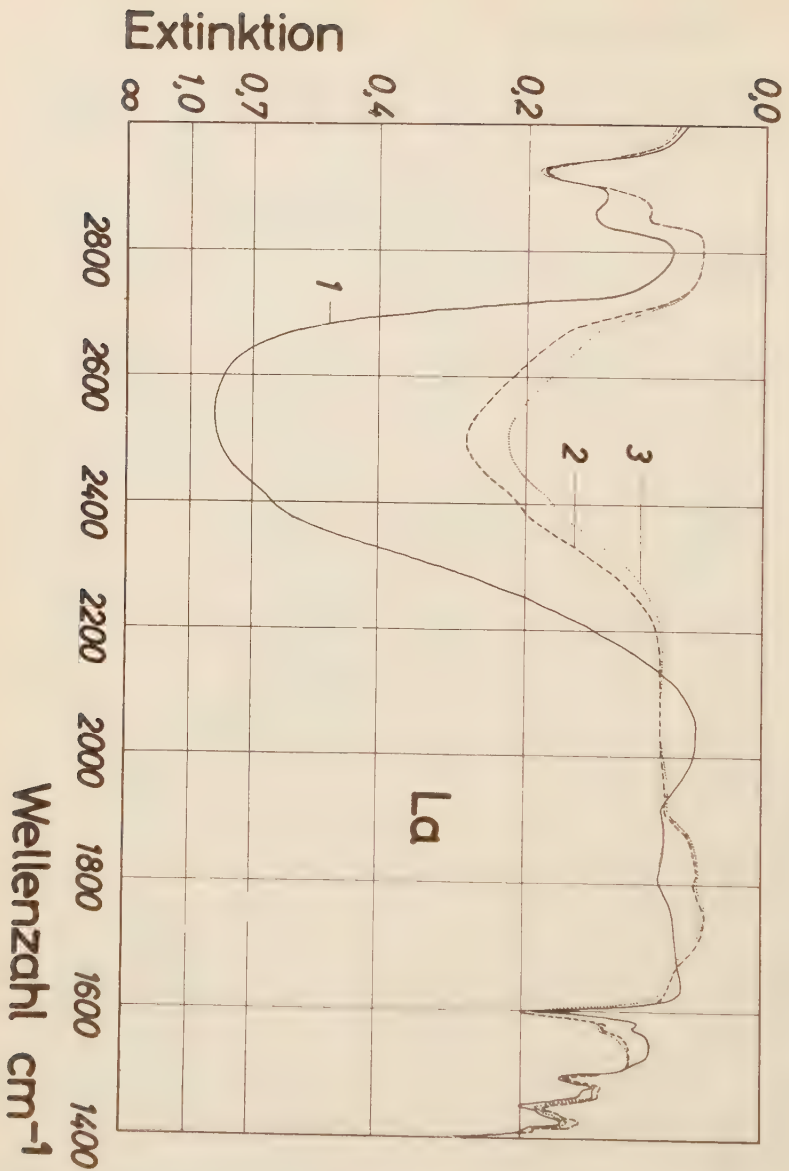


Abb. 30: La-Form, D_2O -gequollen, $3000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$
1 ca. 100% Luftfeuchtigkeit
2 und 3 scharf getrocknet

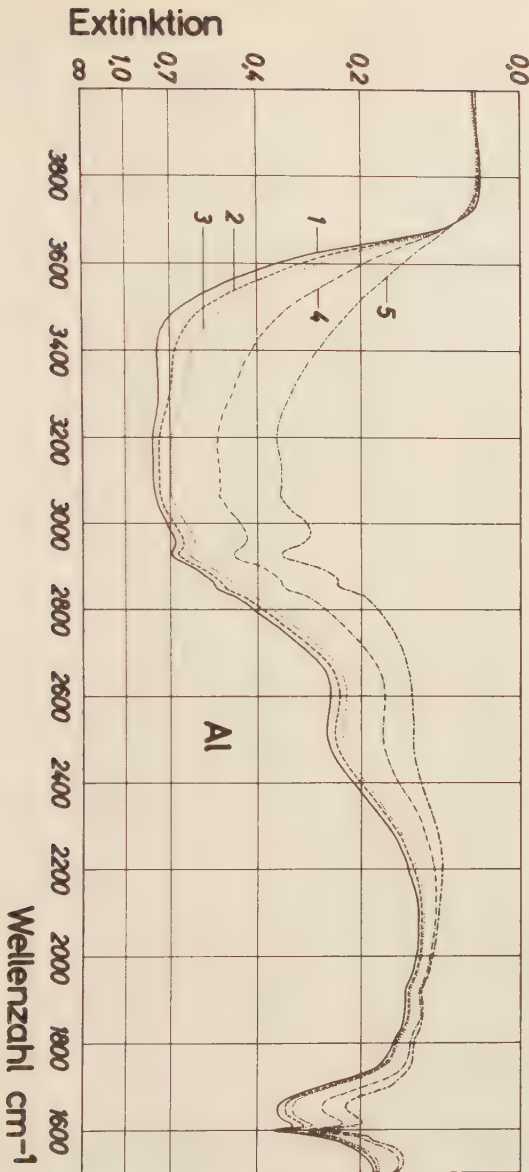


Abb. 31: Al-Form, H₂O-gequollen, 4000 - 1500 cm⁻¹

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 92% Luftfeuchtigkeit | 4 1% Luftfeuchtigkeit |
| 2 11% Luftfeuchtigkeit | 5 scharf getrocknet |
| 3 1% Luftfeuchtigkeit | |

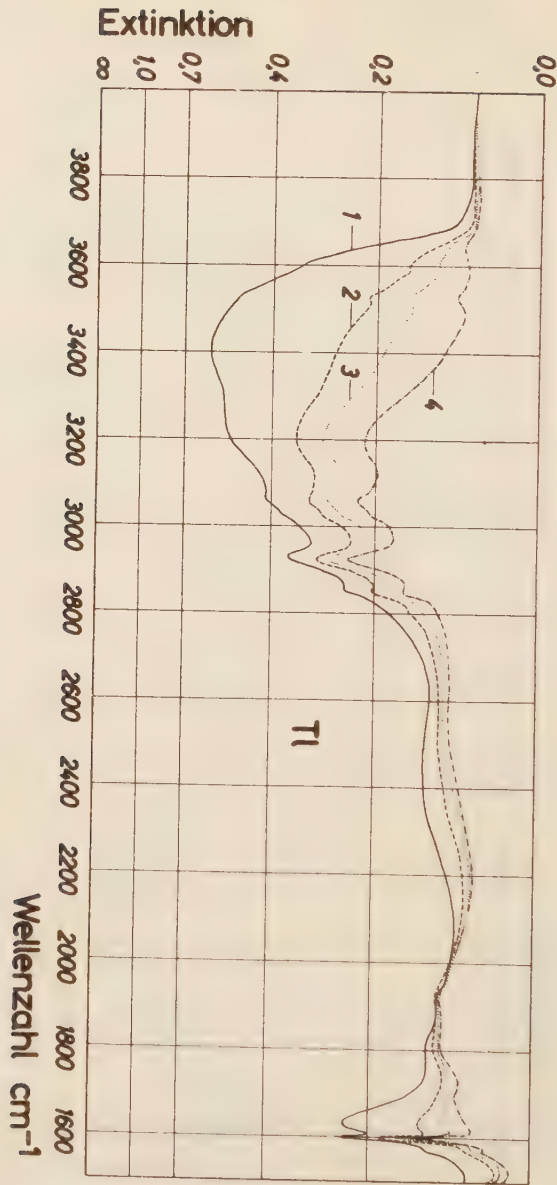


Abb. 32: Tl-Form, H_2O -gequollen, $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 92% Luftfeuchtigkeit | 3 1% Luftfeuchtigkeit |
| 2 7% Luftfeuchtigkeit | 4 scharf getrocknet |

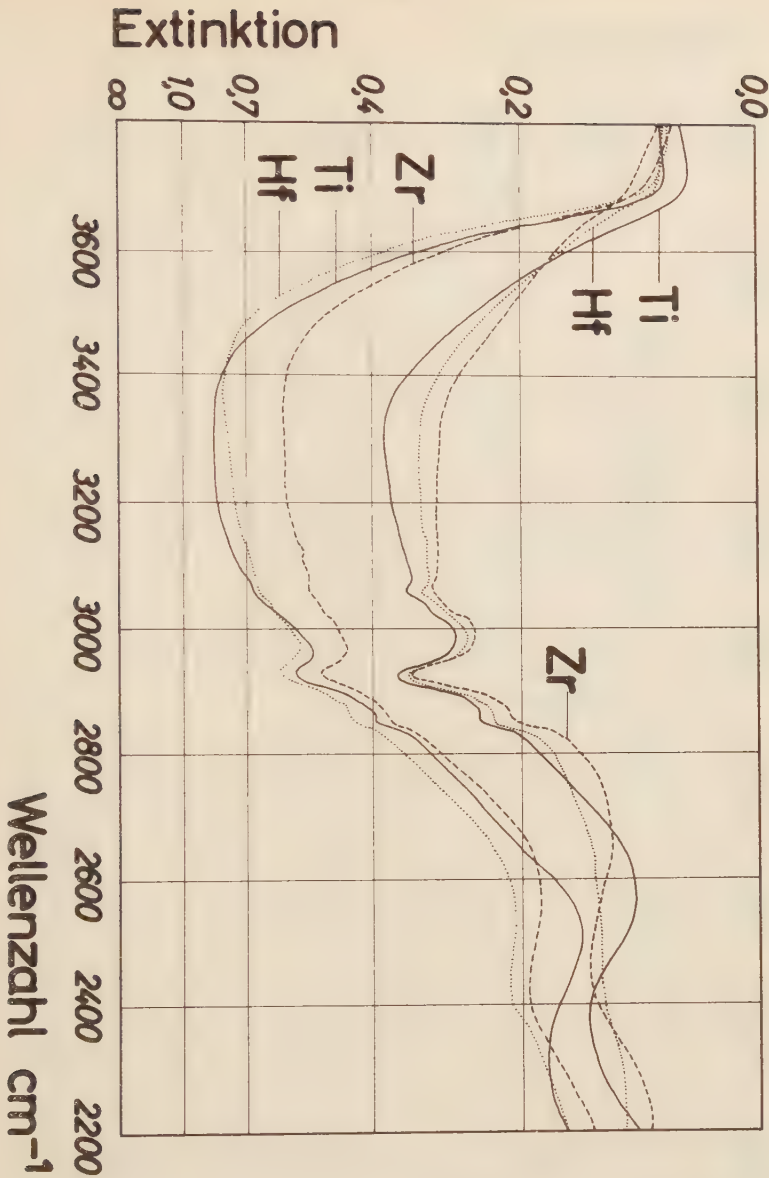


Abb. 33: TiO-, Zr- und Hf-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$.

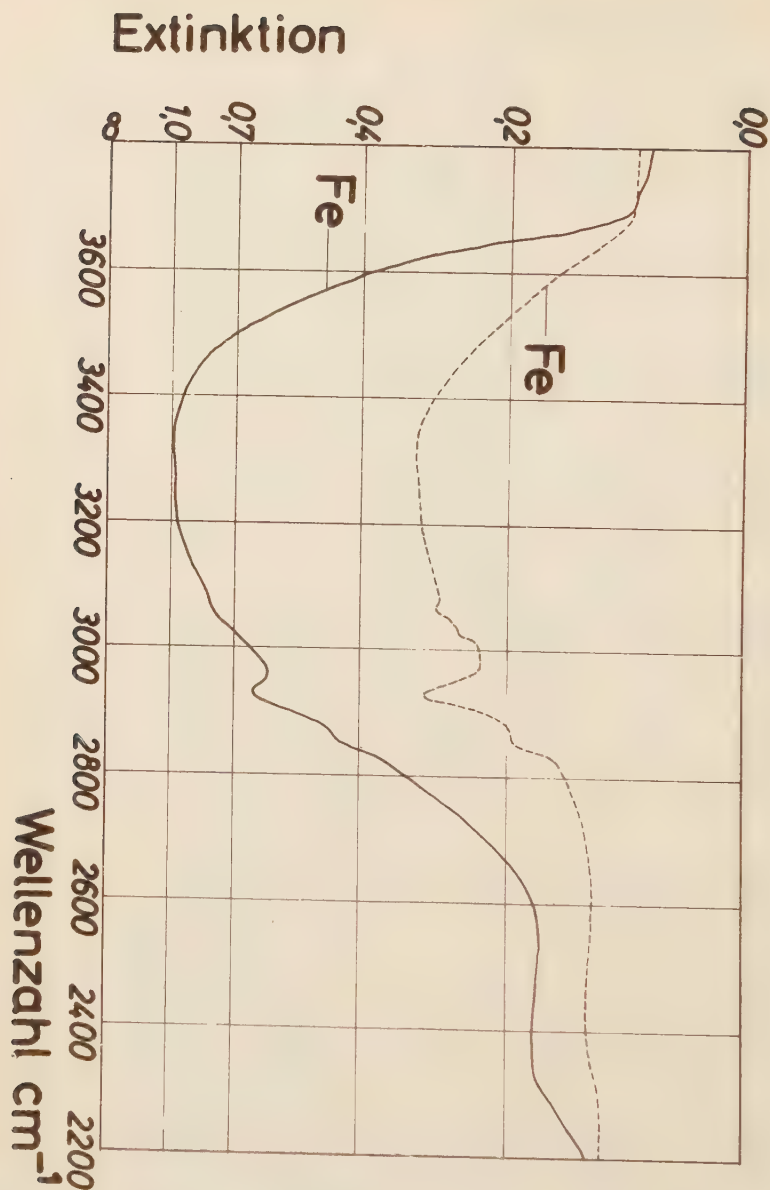


Abb. 34: Fe-III-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$.

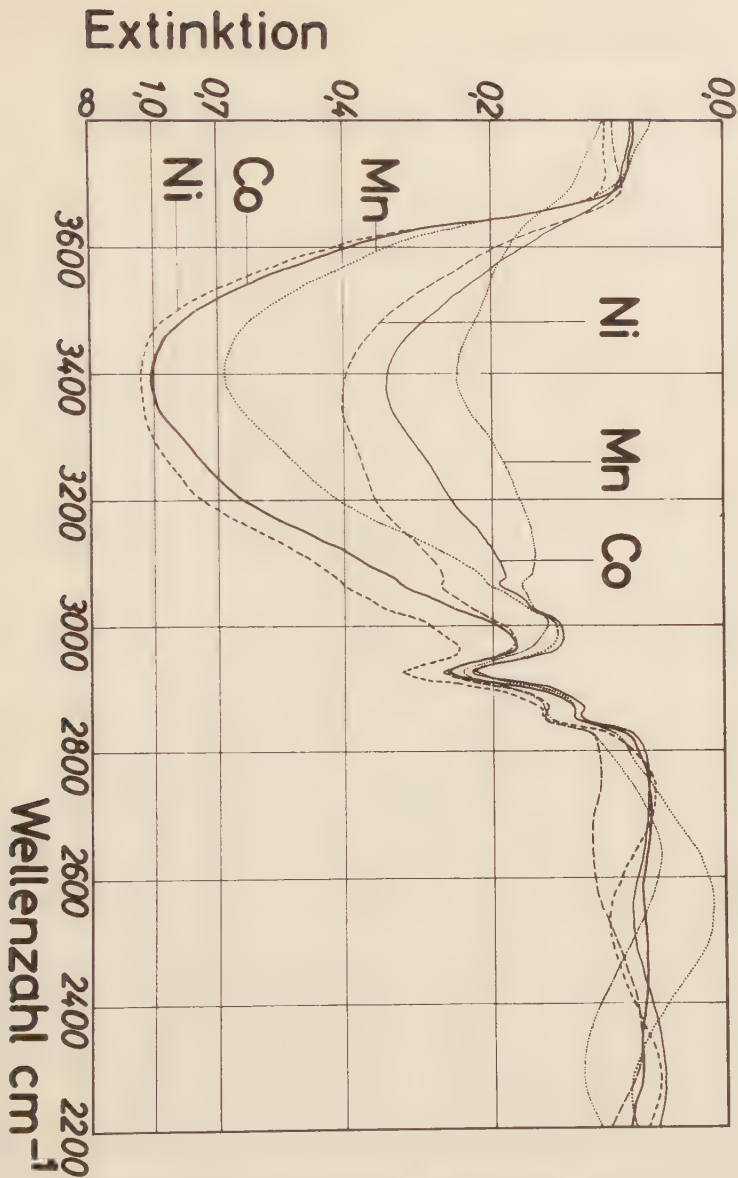


Abb. 35: Mn-, Co- und Ni-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, 3800 - 2200 cm^{-1} .

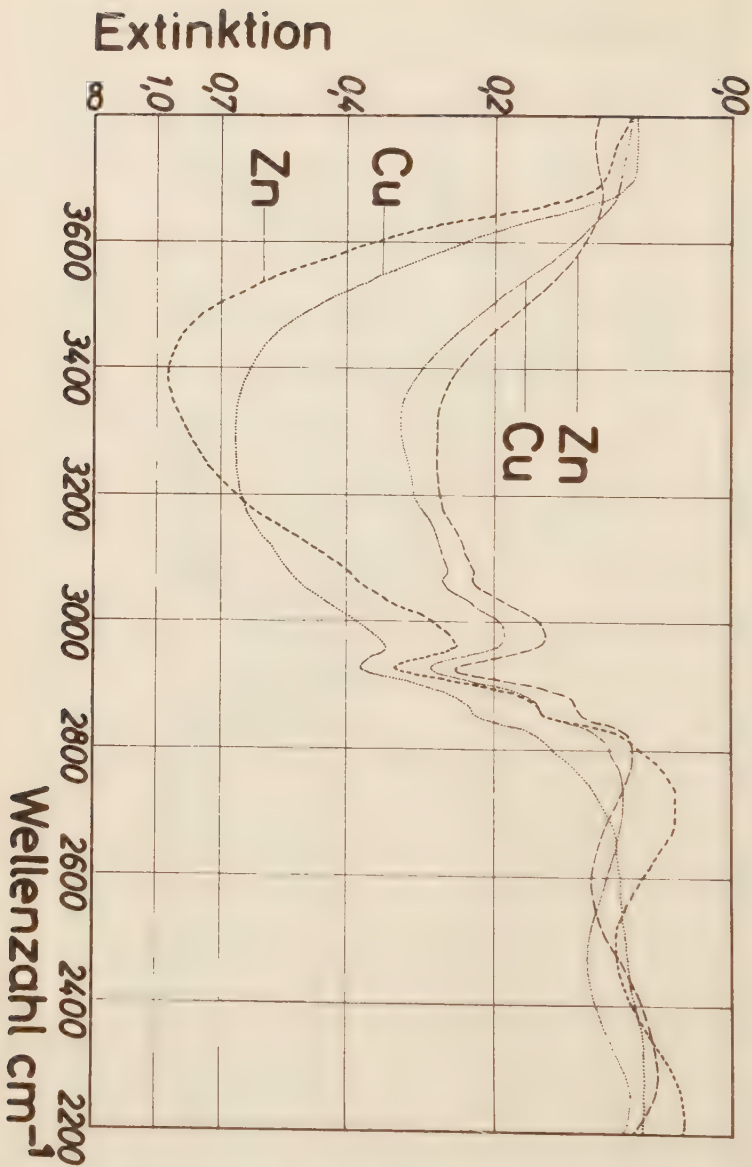


Abb. 36: Cu- und Zn-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, $3800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$.

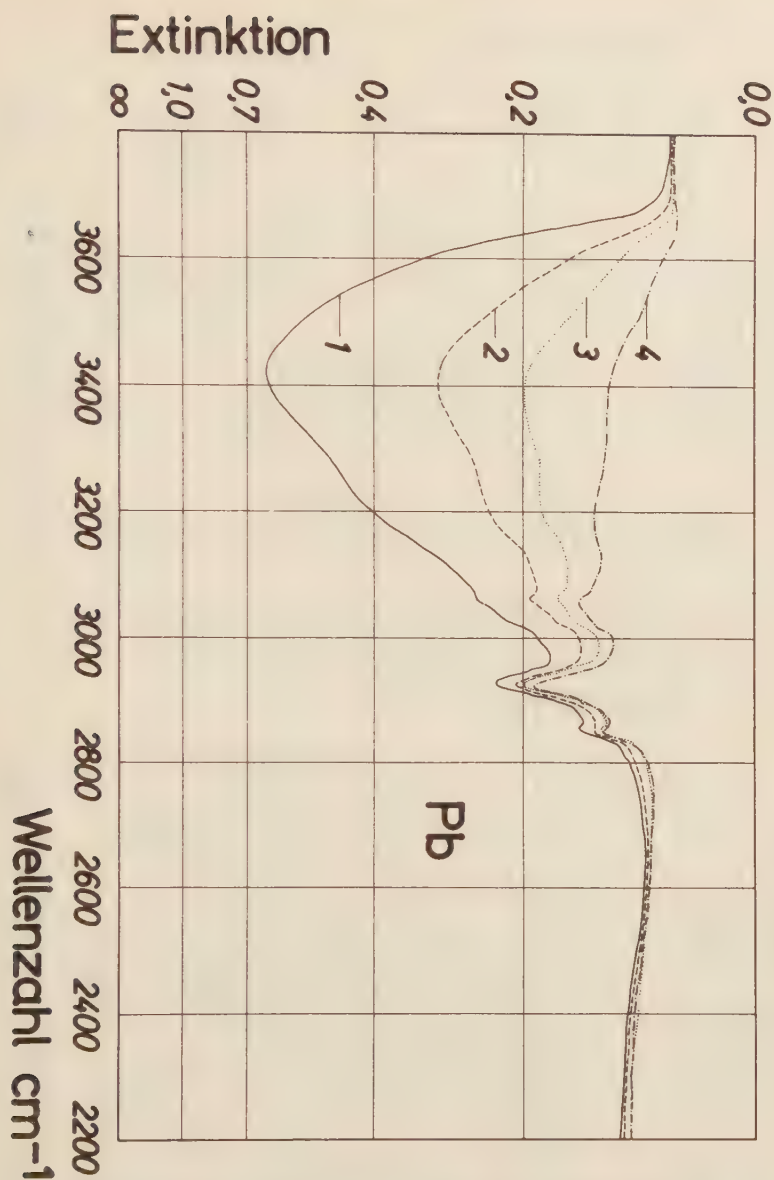


Abb. 37: Pb-Form, H_2O -gequollen, 3800 - 2200 cm^{-1}

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 92% Luftfeuchtigkeit | 3 1% Luftfeuchtigkeit |
| 2 7% Luftfeuchtigkeit | 4 scharf getrocknet |

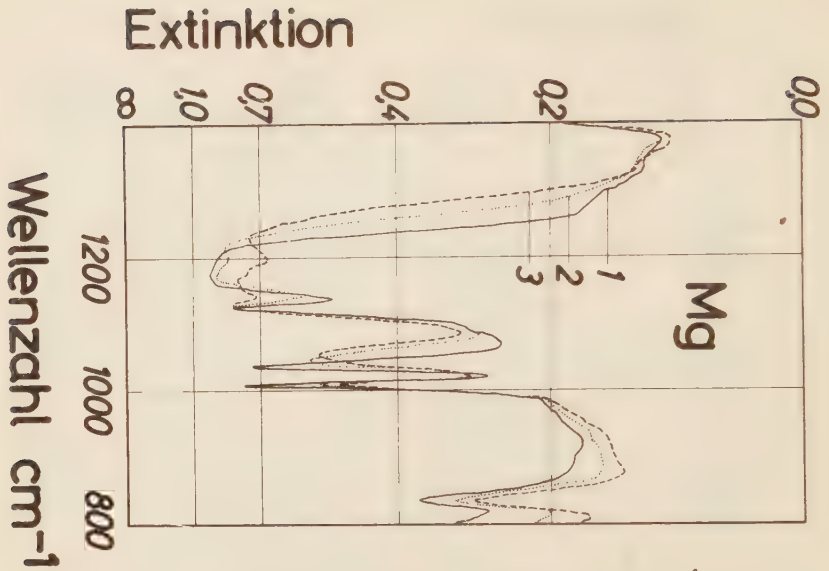


Abb. 38: Mg-Form, H₂O-gequollen, 1400 - 800 cm⁻¹

1 72% Luftfeuchtigkeit 3 scharf getrocknet
2 1% Luftfeuchtigkeit

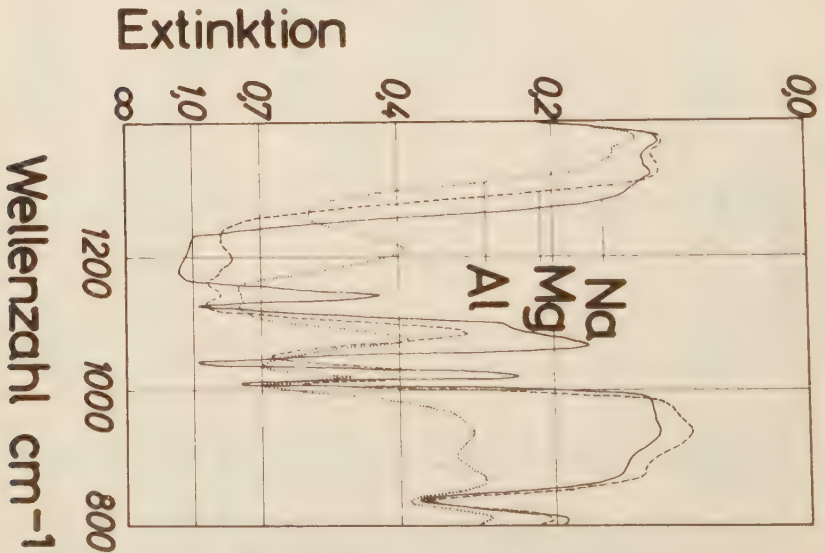


Abb. 39: Na-, Mg- und Al-Form, H₂O-gequollen,
scharf getrocknet, 1400 - 800 cm⁻¹.

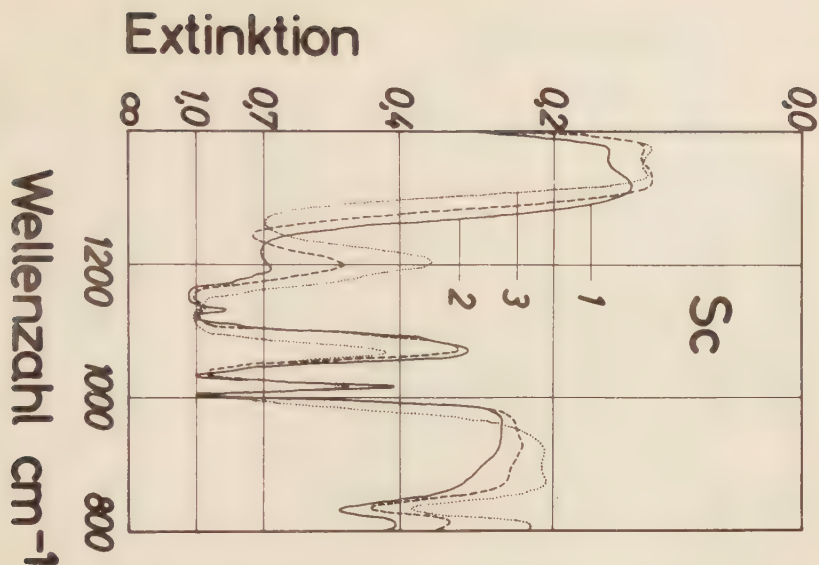


Abb. 40: Sc-Form, H₂O-gequollen, 1400 - 800 cm⁻¹

1 92% Luftfeuchtigkeit

3 scharf getrocknet

2 4% Luftfeuchtigkeit

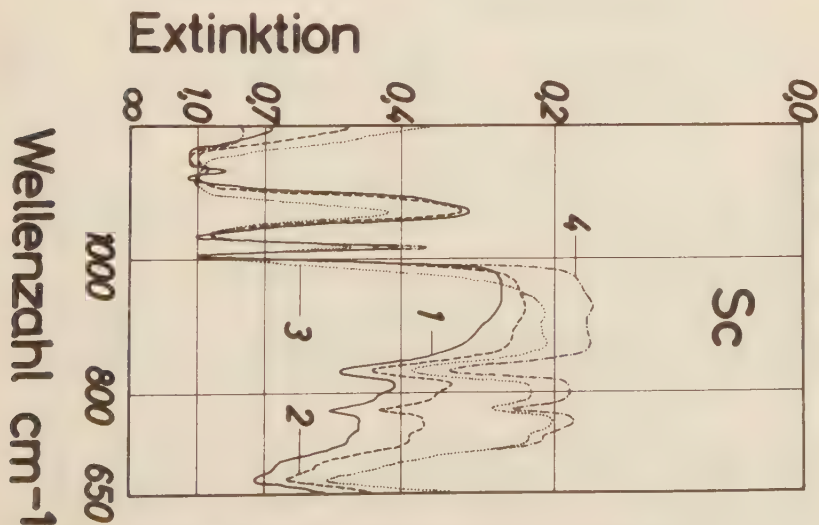


Abb. 41: Sc-Form, H₂O-gequollen, 1200 - 650 cm⁻¹

1 92% Luftfeuchtigkeit

3 scharf getrocknet

2 4% Luftfeuchtigkeit

4 D₂O-gequollen, ca. 100%
Luftfeuchtigkeit

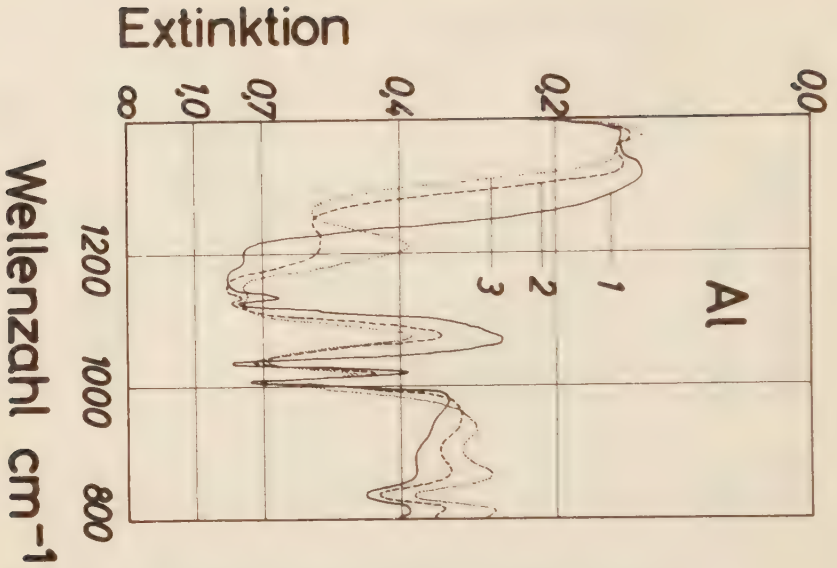


Abb. 42: Al-Form, H_2O -gequollen, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$

1 92% Luftfeuchtigkeit 3 scharf getrocknet
2 1% Luftfeuchtigkeit

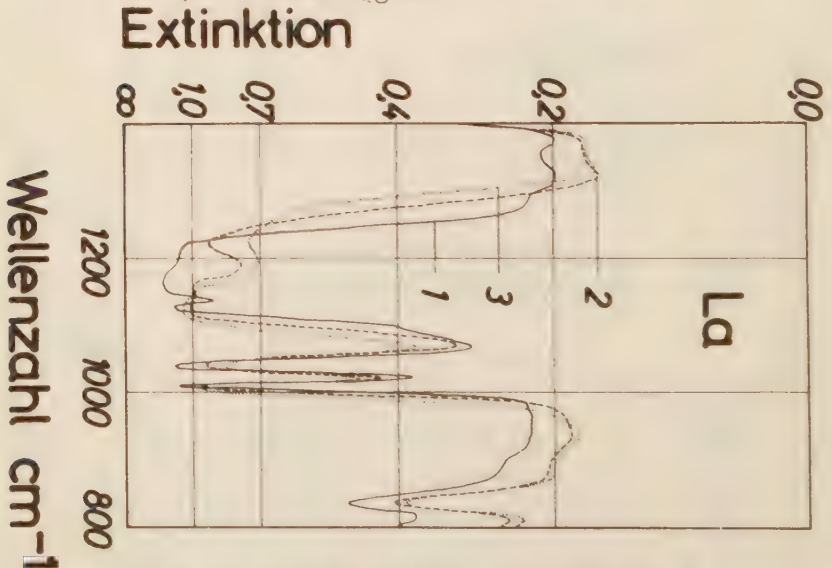


Abb. 43: La-Form, H_2O -gequollen, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$

1 92% Luftfeuchtigkeit 3 scharf getrocknet
2 1% Luftfeuchtigkeit

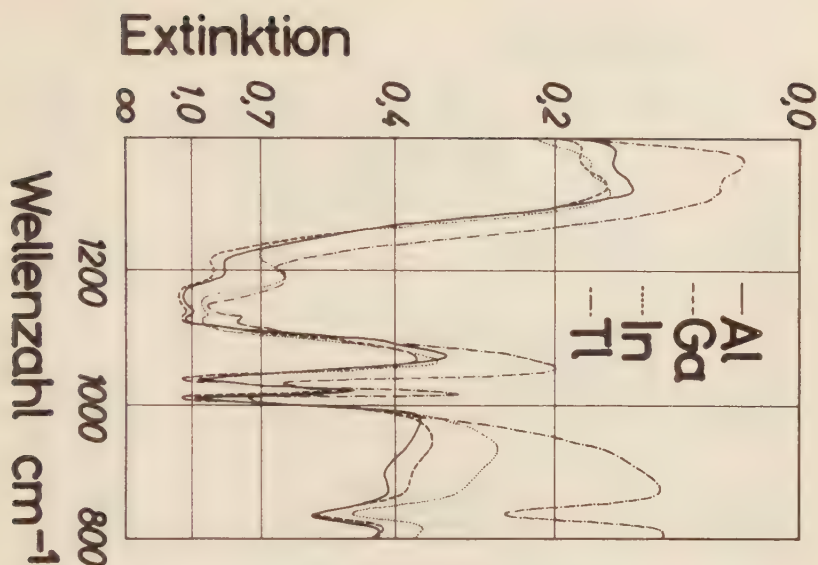


Abb. 44: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H₂O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm⁻¹.

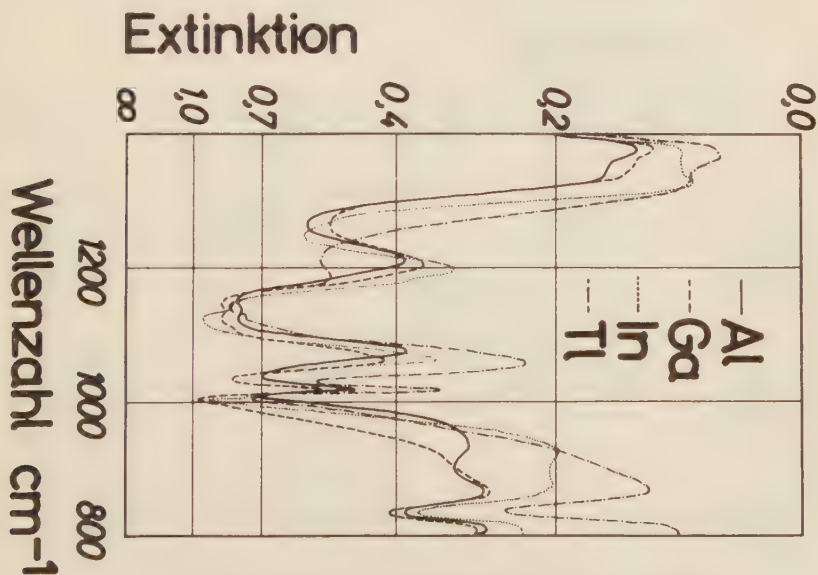


Abb. 45: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H₂O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm⁻¹.

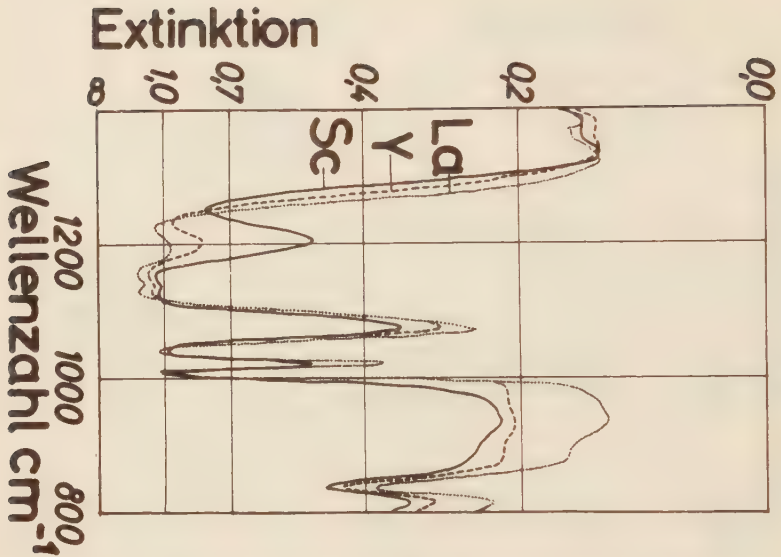


Abb. 46: Sc-, Y- und La-Form, H₂O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm⁻¹.

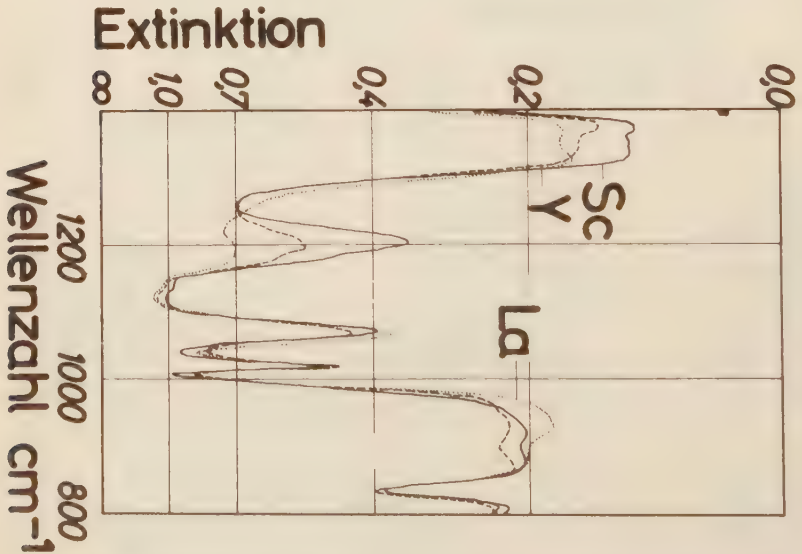


Abb. 47: Sc-, Y- und La-Form, H₂O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm⁻¹.

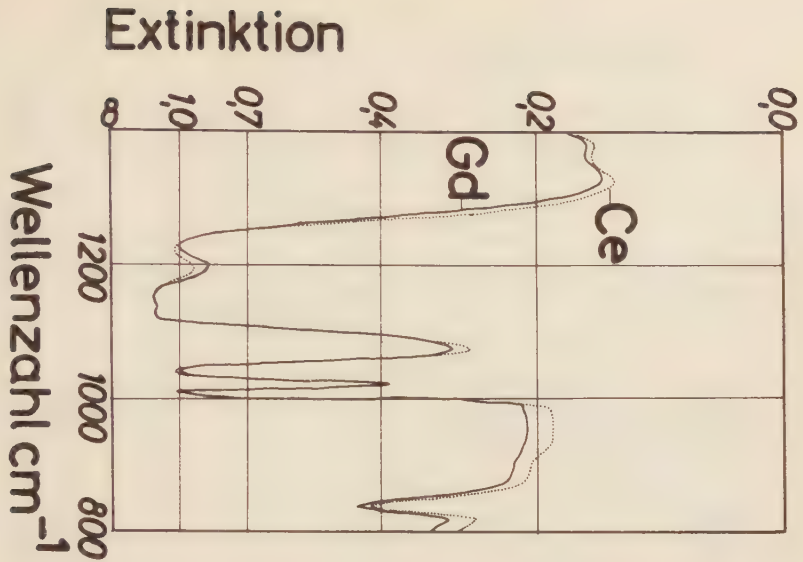


Abb. 48: Ce- und Gd-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

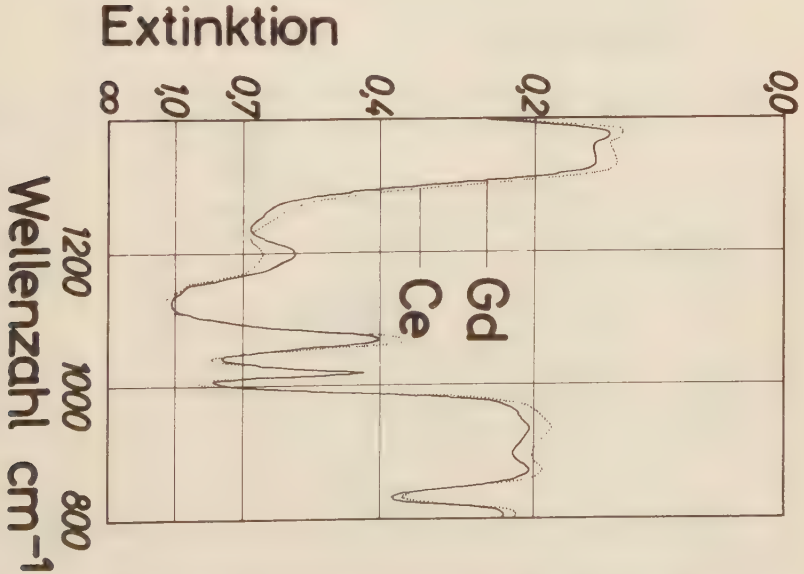


Abb. 49: Ce- und Gd-Form, H_2O -gequollen, scharf getrocknet, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

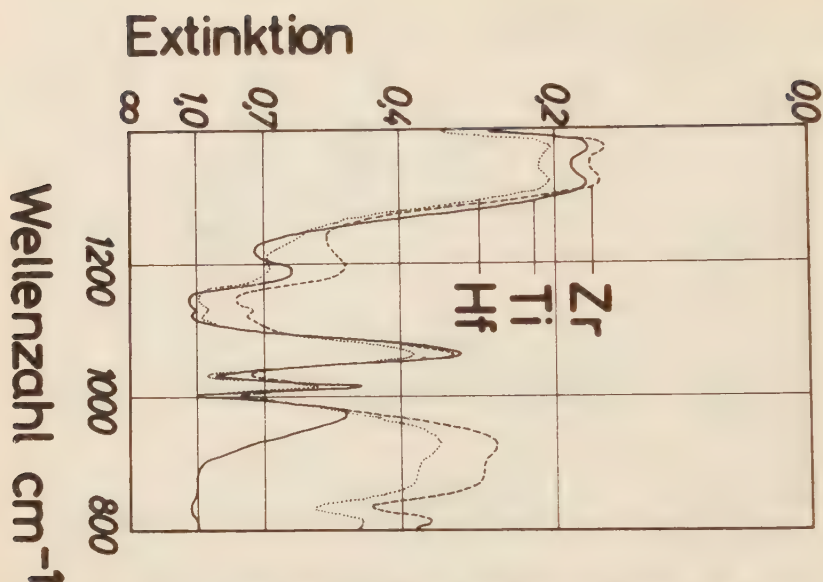


Abb. 50: TiO-, Zr- und Hf-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

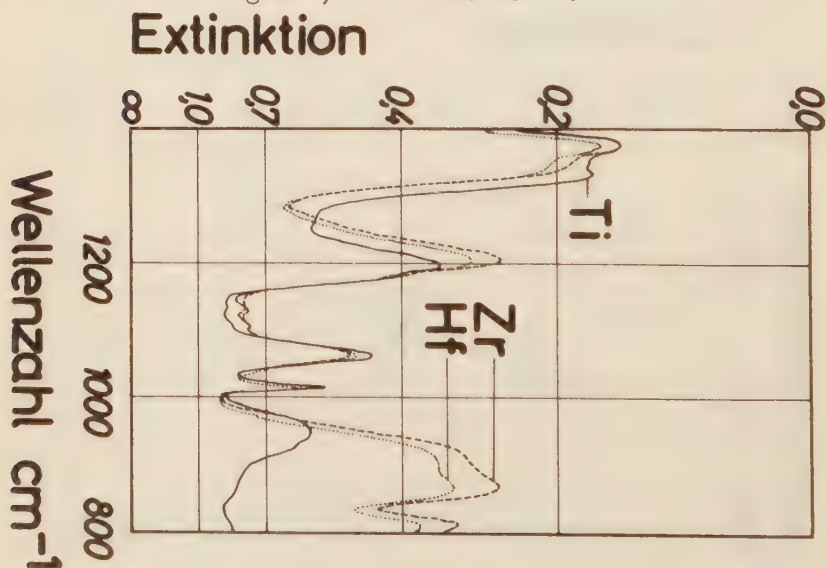


Abb. 51: TiO-, Zr- und Hf-Form, H_2O -gequollen, scharf getrocknet, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

Extinktion

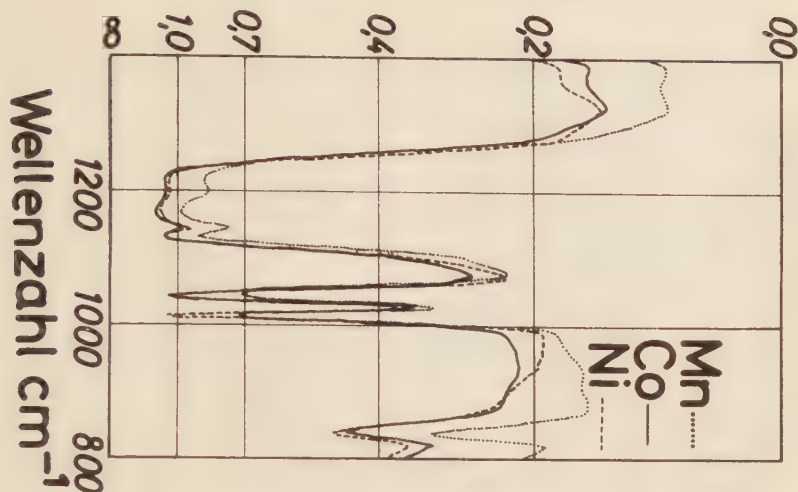


Abb. 52: Mn-, Co- und Ni-Form, H₂O-gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1400 - 800 cm⁻¹.

Extinktion

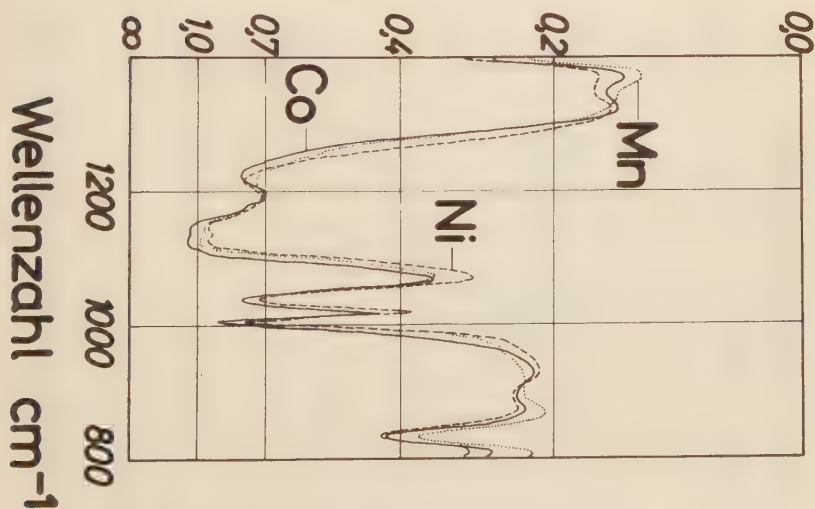


Abb. 53: Mn-, Co- und Ni-Form, H₂O-gequollen, scharf getrocknet, 1400 - 800 cm⁻¹.

Extinktion

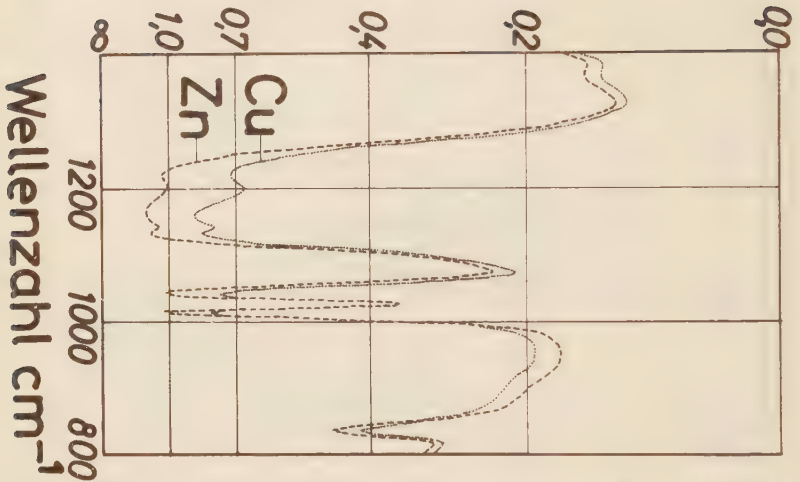


Abb. 54: Cu- und Zn-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

Extinktion

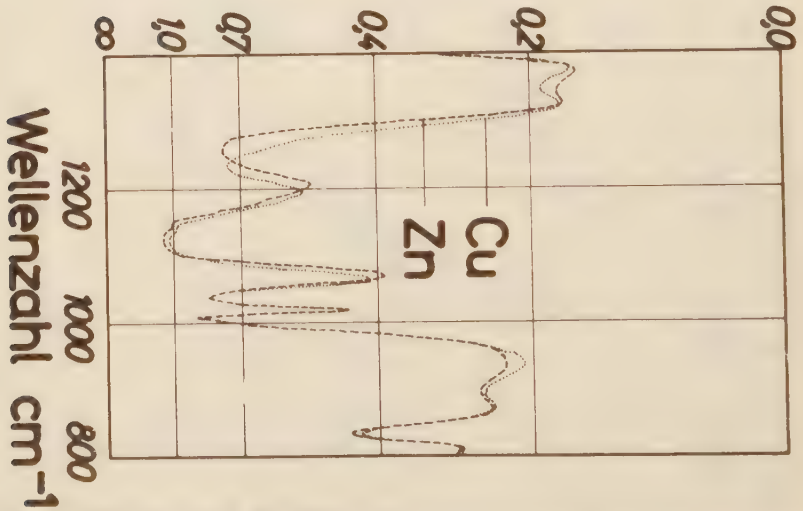


Abb. 55: Cu- und Zn-Form, H_2O -gequollen, scharf getrocknet, $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

Extinktion

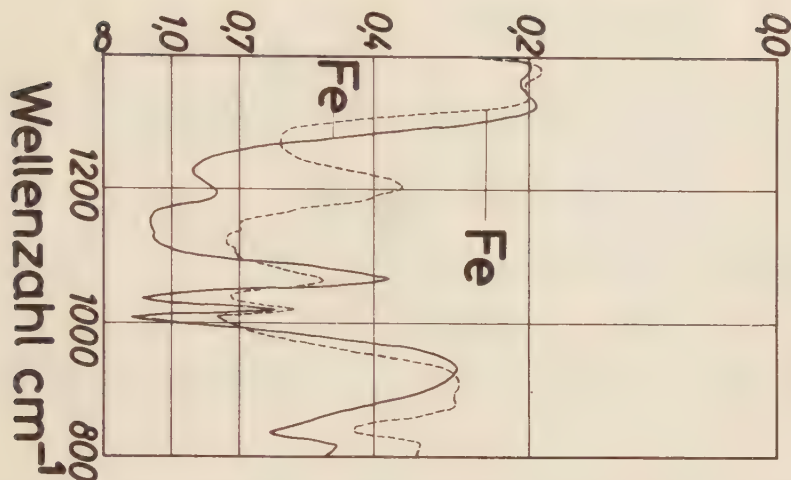


Abb. 56: Fe-III-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit und scharf getrocknet, 1400 - 800 cm^{-1} .

Extinktion

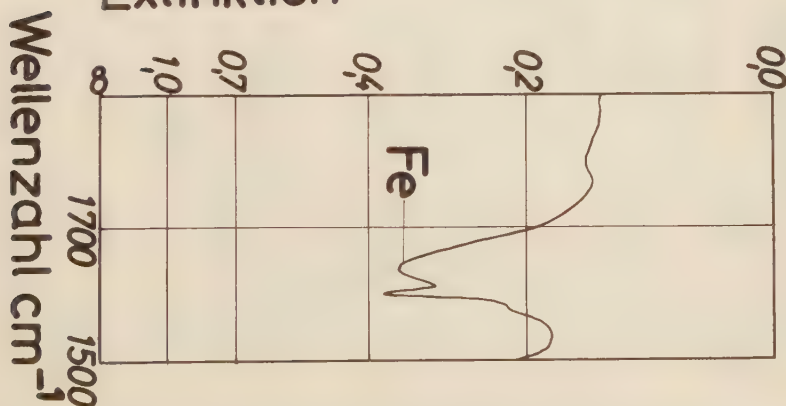


Abb. 57: Fe-III-Form, H_2O -gequollen, 7% Luftfeuchtigkeit, 1900 - 1500 cm^{-1} .

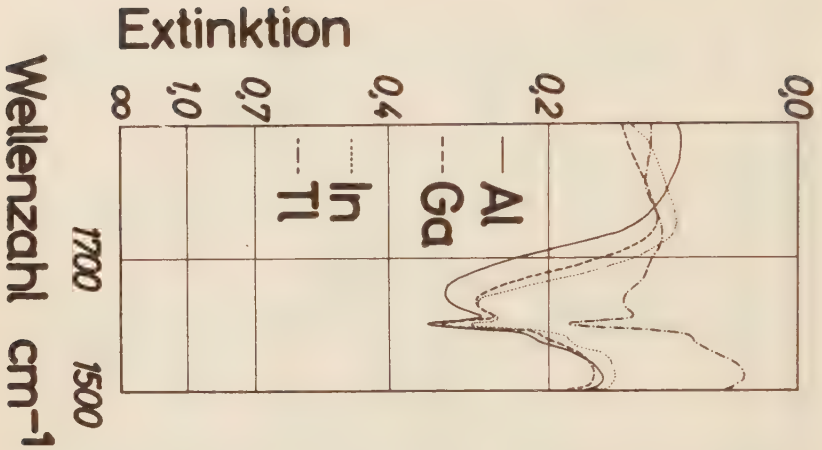


Abb. 58: Al-, Ga-, In- und Tl-Form, H_2O -gequollen, $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$.

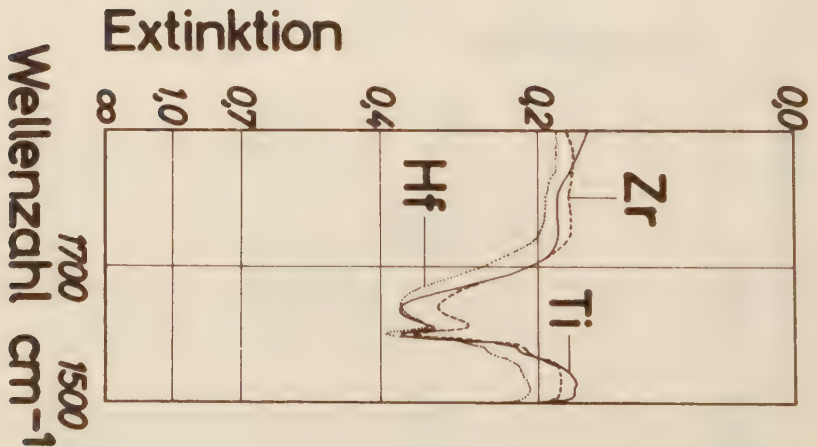


Abb. 59: TiO-, Zr- und Hf-Form, H_2O -gequollen, $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$.

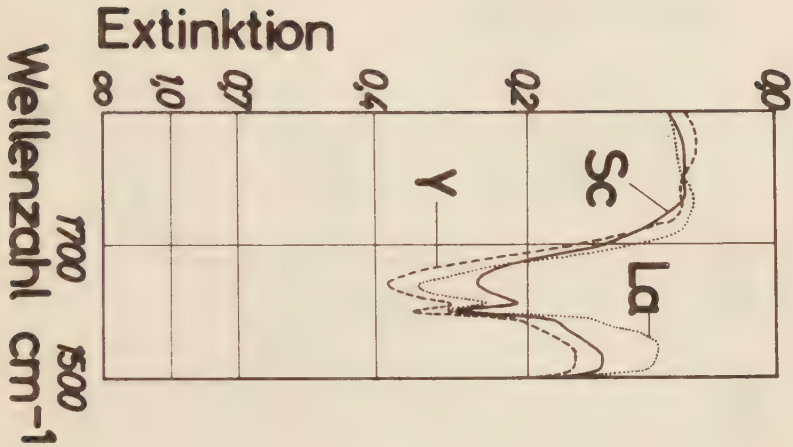


Abb. 60: Sc-, Y- und La-Form, H_2O -gequollen, 1900 - 1500 cm^{-1} .

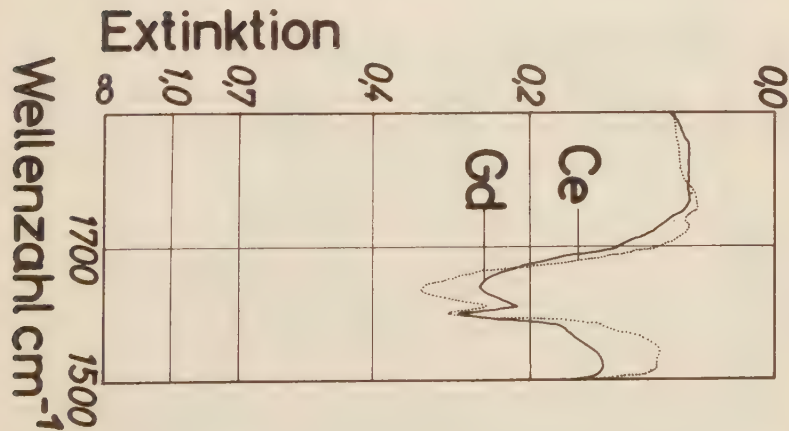


Abb. 61: Ce- und Gd-Form, H_2O -gequollen, 1900 - 1500 cm^{-1} .

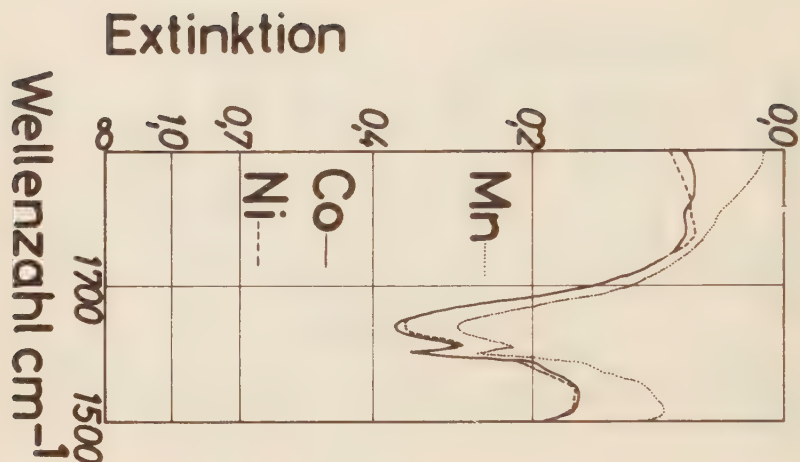


Abb. 62: Mn-, Co- und Ni-Form, H_2O -gequollen, 1900 - 1500 cm^{-1} .

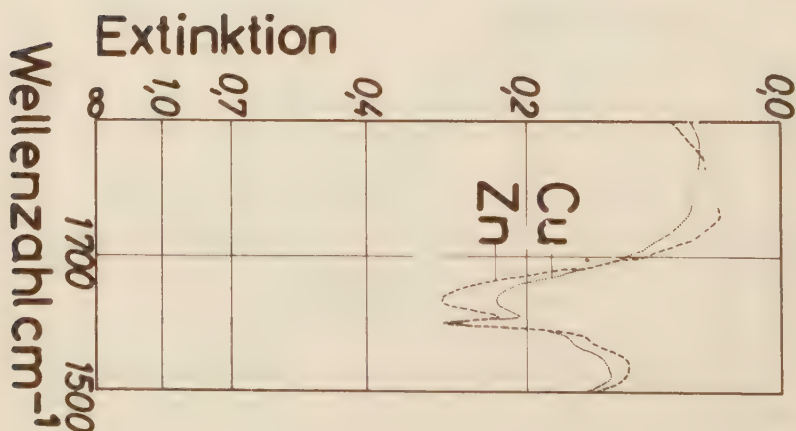


Abb. 63: Cu- und Zn-Form, H_2O -gequollen, 1900 - 1500 cm^{-1} .

Literatur

- (1) G.ZUNDEL, H.NOLLER, G.-M.SCHWAB: Z.Naturforschung 16b, 716 (1961)
- (2) A.MURR: Diplomarbeit, Universität München (1962)
- (3) Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishin Co., Cleveland, Ohio, USA, Forty-fourth Edition (1963)
- (4) HOLLEMAN -WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57.-70.Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin (1964)
- (5) G.KORTÜM: Einführung in die Chemische Thermodynamik, Vandenhoeck & Rupprecht in Göttingen, Verlag Chemie GmbH., Weinheim, Bergstraße (1960)
- (6) H.F.HALLIWELL and S.C.WYBURG: Trans.-Faraday-Soc. 59, 1126 (1963)
- (7) J.BJERRUM, G.SCHWARZENBACH, L.G.SILLEN: Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part II; Inorganic Ligands, London, The Chemical Society, Burlington House W 1 (1958)
- (8) F.BASALO, R.G.PEARSON: Mechanism of Inorganic Reactions, John Wiley & Sons, Inc. New-York (1958)
- (9) L.PAULING: Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim /Bergstraße (1962)
- (10) Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers, Butterworth London (1963)
- (11) Instruktion booklet "model 221 prism-gratin interchange", PERKIN-ELMER Co., Instrument Divn., Norwalk, Conn. (1960)
- (12) "Infrarot-Photospektrometer 21, Gerätebeschreibung, Gebrauchsanweisung UR-G-103/59", Bodenseewerk PERKIN-ELMER, Überlingen, Bodensee, BRD (1959)

- (13) E.K.PLYLER, L.R.BLAINE, M.NOWAK: J.Res. N.B.S., 58, 195 (1957)
- (14) G.ZUNDEL, A.MURR, G.-M.SCHWAB: Naturforschung 17a, 1027 (1962)
- (15) R.H.STOKES und R.A.ROBINSON: Ind.and Engng.Chem. 41, 2015 (1949)
- (16) W.BRÜGEL: Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 2. Auflage, Dietrich Steinkopf, Darmstadt (1957)
- (17) G.ZUNDEL: Dissertation, Universität München (1960)
- (18) G.ZUNDEL, H.NOLLER, G.-M.SCHWAB: Z.Elektrochemie 66, 122 (1962)
- (19) G.ZUNDEL, A.MURR, G.-M.SCHWAB: Z.Naturwiss. 1, 17 (1963)
- (20) E.GREINACHER, W.LÜTTKE, R.MECKE: Z.Elektrochemie 59, 23 (1955)
- (21) Th.ACKERMANN: Z.Phys.Chem. NF, erscheint demnächst
- (22) K.FAJANS und G.JOOS: Z.Physik 23, 1 (1924)
- (23) P.CROSS, J.BURHAM, P.A.LEIGHTON: J.Am.Chem.Soc. 59, 1134 (1934)
- (24) R.D.WALDRON: J.Chem.Phys. 26, 809 (1957)
- (25) W.R.BUSING und D.F.HORNIG: J.Phys.Chem. 65, 284 (1961)
- (26) A.CARRINGTON, F.DRAVNICKS, M.G.R.SYMONS: Mol.Phys. 3, 174 (1960)
- (27) H.G.HERTZ: Z.Elektrochemie 65, 20 (1961)
- (28) M.W.WOLKENSTEIN: Struktur und phys. Eigenschaften der Moleküle, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig (1963)
- (29) H.G.HERTZ: Persönliche Mitteilung

- (30) G.HERZBERG: Molecular spectra and molekular strukture
II: Infrared and Raman Spektra of Polyatomic molecules,
D. van Nostrand Company Inc. Princetan New Jersey (1962)
- (31) R.BRILL: Angew.Chemie, 74, 895 (1962)
- (32) R.M.BADGER: J.Chem.Phys. 2, 128 (1934)
- (33) W.GORDY: J. Chem.Phys. 14 (1946)
- (34) L.G.BONNER: Phys.Rev. 46, 458 (1934)
- (35) G.ZUNDEL: Persönliche Mitteilung
- (36) L.E.ORGEL: An Introduction to Transition-Metal-Chemi-
stry, Methuen & Co., Ltd. London (1960)
- (37) C.J.BALLHAUSEN: Ligand Field Theory, Mc. Graw-Hill
Book Company Inc. (1962)
- (38) H.J.EMELEUS und J.S.ANDERSON: Ergebnisse und Probleme
der moderen anorganischen Chemie, Verlag von Julius
Springer, Berlin (1940)
- (39) M.EIGEN und K.TAMM: Z.Elektrochemie 66, 93 (1962)
- (40) M.EIGEN: Pure and applied Chemistry 6, 97 (1963)
- (41) G.ZUNDEL, H.NOLLER, G.-M.SCHWAB: Z.Elektrochemie 66,
129 (1962)
- (42) G.ZUNDEL: Vortrag Halle/Saale(1962)
- (43) C.G.BARRAGLOUGH, J.LEWIS and R.S.NYHOLM: J.Chem.Soc.
London, 4, 3552 (1959)
- (44) A.SIMON, H.KRIEGSMANN: Z.Phys.Chem. 204, 369 (1955)
- (45) W.FINKELNBURG: Einführung in die Atomphysik 5. und 6.
Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
(1958)
- (46) D.J.BLOCHINZEW: Grundlagen der Quantenmechanik, 3.Aufl.,
Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1962)
- (47) P.A.GIGUERE and K.B.HARVEY: J.Can.Chem. 34, 798 (1956)

- (48) C.H.CARTWRIGHT: Phys.Rev. 49, 470 (1936)
- (49) J.R.GOLLINS: Phys.Rev. 55, 470 (1939)
- (50) J.J.FOX and A.E.MARTIN: Proc.Roy.Soc.A, 174, 234 (1940)
- (51) J.W.ELLIS and B.W.SORGE: J.Chem.Phys. 2, 559 (1934)
- (52) E.K.PLYLER and N.ACQUISTA: J.Opt.Soc.Amer. 44, 505 (1954)
- (53) H.RUBENS and E.LADENBERG: Le Radium 6, 33 (1909)
- (54) M.SOHN: Z.Physik 116, 34 (1940)
- (55) G.ZUNDEL, A.MURR, G.-M.SCHWAB: Z.Phys.Chemie NF 35, 199 (1962)
- (56) G.ZUNDEL und G.-M.SCHWAB: J.Phys.Chem. 67, 771 (1963)
- (57) H.STAUDE: Phys.-chem. Taschenbuch, Akad.Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.Ges., Leipzig (1945)

Lebenslauf

Am 9. Oktober 1936 wurde ich als Sohn des Notariatsamtmanns Andreas Murr und seiner Ehefrau Maria, geb. Hanny, in München geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule an der Klenzestraße in München von September 1943 bis Juli 1947 trat ich im September 1947 in die Oberrealschule an der Frühlingsstraße in München ein und legte dort 1956 die Reifeprüfung ab.

Im November begann ich mein Studium der Fachrichtung Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Dort legte ich im Dezember 1959 die Diplomvorprüfung ab.

Ab Mai 1961 arbeitete ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab und Dr. G. Zundel an meiner Diplomarbeit, die die IR-Untersuchung der Hydratation von Alkali-, Erdalkali- und Erdmetallionen zum Thema hatte. Im Februar 1963 legte ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München die Diplomhauptprüfung in Physik ab.

Im April 1963 begann ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München mit der experimentellen Durchführung dieser Arbeit.

